НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА
„ЧЕЛОВЕК и ВСЕЛЕННАЯ“

СВАНТЕ АРРЕНИУС

ХИМИЯ И СОВРЕМЕННАЯ ЖИЗНЬ

Перевод под редакцией проф. Н. А. Шилова

ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ

«ЗЕМЛЯ и ФАБРИКА»
Москва — 1925 — Ленинград

Svante Arrhenius.

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА
„ЧЕЛОВЕК и ВСЕЛЕННАЯ“

СВАНТЕ АРРЕНИУС

ХИМИЯ
и
СОВРЕМЕННАЯ ЖИЗНЬ

Перевод под редакцией, с предисловием и примечаниями проф. **Н. А. Шилова**

ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ

„ЗЕМЛЯ и ФАБРИКА“
МОСКВА — 1925 — ЛЕНИНГРАД

SVANTE ARRHENIUS

KEMIEN
OCH DET
MODERNA LIFVET

STOCHOLM
1919

Тип. ф-ки „СВЕТОЧ",
Лнгр., Б. Пушкарск.,18.
Ленинградский Гублит
№ 17715. Тир. 5.000 экз.

От редакции русского перевода

Шведский ученый Сванте Аррениус (род. в 1859 г.) известен русскому читателю—не химику—главным образом, как популяризатор вопросов по теории мироздания. Как ни увлекательны и как ни оригинальны эти мысли Аррениуса, но не на них основана его известность, как ученого, снискавшая ему Нобелевскую премию. Главные научные заслуги Аррениуса относятся к области химии—к той ее отрасли, которая стоит на границе физики и химии и потому носит название физической химии. Этот отдел науки, зародившийся, как самостоятельное целое, лет 50 тому назад, теперь признан всеми и дал крупные результаты в теории и в технике, но он не сразу завоевал себе симпатии и получил право гражданства среди других отраслей химии. Творцами и проводниками нового направления на первых порах были три крупнейших ученых: Юлий ван'т Гофф (Голландия), Вильгельм Оствальд (Германия) и Сванте Аррениус (Швеция). Каждый из них внес свое индиви-

1*

дуальное в общее дело укрепления новых учений среди недоброжелательства и даже насмешек.

Неорганическая и органическая химия имеет целью изучение отдельных представителей химической систематики и тех взаимодействий, которые для них характерны; общие задачи этих описательных отделов химии сводятся, главным образом, к классификации частных случаев. Здесь на первом месте стоит задача изучения данного конкретного вещества, как такового, его добывания, свойства и превращения. Напротив того, физическая химия старается уловить в веществах общее, не зависящее от индивидуальных особенностей и частных признаков каждого, она пользуется ими только как примерами для обобщения. Физическую химию занимает не каждое отдельное вещество и не каждая реакция сами по себе, но общие законы, которым они подвластны. Вот почему этот отдел химии часто называют также теоретической химией.

Собственные научные работы Аррениуса и многочисленной школы его ближайших учеников очень разнообразны; мы укажем только на два главнейшие их направления. Этот ученый один из первых подошел с строго научной точки зрения к изучению состояния веществ в растворе и на основании полученных им данных высказал гипотезу, ставшую потом общепринятой теорией; она предполагает, что вещества, проводящие в растворе электрический ток,

т. наз. электролиты, т.-е. соли, щелочи и кислоты, в большей или меньшей степени распадаются — диссоциируют — на заряженные противоположным электричеством части молекул — ионы. Эта теория т. наз. электролитической диссоциации, хотя и подвергалась с тех пор некоторой переработке, но в общих своих контурах осталась неизменной; она лежит в основе современных химических воззрений на растворы, — а они играют громадную роль в химии, — и позволяет разобраться в целом ряде самых разнообразных и сложных явлений, давая много ценных приложений и указаний в лаборатории и в технике.

Не менее, пожалуй, важны работы Аррениуса по изучению законов химической реакции. Исходя из этих работ, Аррениус впервые применил строго научные методы к исследованию процессов, совершающихся в организме при борьбе его с бактериями и их ядами. Эта область — т. наз. иммунохимия — в настоящее время колоссально развилась, приобрела громадное значение в медицине и далеко ушла от первых опытов, но именно эти первые, сознательно поставленные опыты бесспорно связаны с именем Аррениуса.

В своей книге, предлагаемой теперь русскому читателю, Аррениус — только популяризатор; собранный автором богатейший описательный материал сам по себе мог бы показаться местами сухим, но широкая научная постановка вопросов и глубокое миро-

воззрение натуралиста делают общее изложение живым. Книга приобретает под пером автора особое значение,—она пропагандирует идею о том, что без химических знаний и химической техники народ не может выдерживать в современных условиях борьбу за существование не только на войне, но и в мирной обстановке, когда приходится или самому создавать себе основы рационального хозяйства на научных данных, или становиться в экономическую зависимость от других наций. Автор отмечает некоторое запоздание в сознании этой истины в Англии и указывает также на Швецию; но в неизмеримо большей степени это относится к России, всегда отстававшей в изучении химии и в развитии ее технических приложений. Надо пожелать, чтобы мысли и факты, собранные Аррениусом, возбудили и среди русских читателей не только внешний интерес, но сознательное уважение к химии, как к науке, и к ее достижениям в самых насущных задачах жизни и техники.

Первое издание русского перевода разошлось не более, как в полгода. Это свидетельствует о том, что мысли Аррениуса нашли отклик и благодарную почву у русского читателя, и служит залогом того, что и в дальнейшем они внесут вклад в научное сознание и творческие силы нашей страны.

Н. Ш.

Октябрь. 1924.

Глава I.

Старые понятия о сущности вещества

Можно было бы думать, что вера в разрушаемость вещества и его повторное созидание творческим актом должна была возникнуть у древних первобытных народов и от них перейти к потомкам. Но мы встречаем эту веру впервые у народа, очень далеко или, скажем даже, слишком далеко ушедшего вперед в области отвлеченного мышления; мы встречаем ее в сказаниях Веды у индусов. Однако, и у них она не проведена с полной последовательностью, так как она предполагает еще до возникновения мира присутствие всюду равномерно распределенной сущности, которую бог Брама, при помощи пяти элементов, сделал воспринимаемой и из которой его волей началось творение. За этим первым творческим актом последовали попеременно эпохи разрушения и созидания вновь. Однако, предполагалось, что эти процессы, ведущие вперед и назад, затрагивали, главным образом, только живые существа, но не самое вещество.

Гораздо проще учение Заратустры, согласно которому светлый бог Ормузд, который сам был неустроенной, заполняющей, как хаос, бесконечное пространство сущностью, сотворил, кроме различных божеств и небесного пространства, следующие тела в приведенном ниже порядке:

1. Небесные тела: солнце, луну и звезды.
2. Огонь.
3. Воду.
4. Землю и живые существа.

Это разделение отвечает, как мы увидим, четырем позднейшим элементам. Уже индусы ввели пятый элемент—воздух, тогда как первый—небесные тела—был исключен или причислен к огню.

Точно так же, как в учение Заратустры, во все представления о первобытном состоянии земли входит предположение о существовании неустроенного, называемого хаосом, вещества, которое божественным началом было преобразовано в разнообразные тела. Учение о неразрушимости вещества сделалось одним из основных законов современных естественных наук в более поздние времена, когда научились измерять массы при помощи весов и пришли к выводу, что масса вещества неизменна и не может ни исчезнуть, ни зародиться из ничего. Эта мысль есть не что иное, как с первобытныхвремен подозревае-

мая истина о неразрушимости вещества в ее точном, количественном выражении.

Учение о четырех отличных друг от друга элементах мы находим позднее на Востоке в Вавилоне, Персии и Индии. Вероятно, и греки восприняли свое учение об элементах с Востока. У греков сначала было стремление упростить его в том смысле, что один из четырех элементов считался наиболее существенным, основным, перворoдным веществом, из которого могли возникнуть остальные. Так Фалес считает первоначальным веществом воду, Анаксимен — воздух, Гераклит — огонь. Окончательно спор завершился тем, что Эмпедокл (около 500 лет до Р. Х.) признал равнозначными все четыре элемента, т.-е., кроме трех вышеназванных, еще и землю. В такой форме учение это было принято Аристотелем, и под защитой его беспримерного авторитета оставалось неоспоримым и общепринятым до недавнего времени.

На основании этой в высшей степени простой теории складывалось у античных народов познание внешнего мира. Их наблюдения в этом направлении были совершенно незначительны. Три основных элемента — воздух, вода и земля представляли собой три аггрегатных состояния: газообразное, жидкое и твердое, которые свойственны веществам. Это учение нельзя собственно отнести к той науке, которую мы называем теперь химией, оно скорее при-

надлежит к той дисциплине, которая теперь, как и в античном мире, называется физикой. Четвертый элемент—огонь—был сущностью света и тепла, которые мы воспринимаем от небесных светил и которые возникают из земных тел при высоких температурах. Теперь мы все знаем, что одно и то же тело или вещество может находиться во всех трех состояниях. Общеизвестный тому пример дает вода, которая теплом превращается в газ (пар), холодом—в лед. Уже в античном мире подозревали эти соотношения. Платон говорит в «Тимее»: «Горящий воздух дает огонь. Если он уплотнен или потушен, образуется вновь воздух (газ). Воздух (пар) уплотняется в облака и туман, которые, сжимаясь, дают жидкую воду. Наконец, из воды, благодаря дальнейшему сжатию, образуется земля и камни». В этой цитате обращено внимание не столько на образование льда, сколько на отложение взмученных твердых веществ или растворенных солей из нечистой воды. Наблюдения Платона были вообще очень поверхностны и немногочисленны и это можно считать характерным для господствовавшего тогда философского направления, которое довольствовалось общими неясными представлениями, вместо точных наблюдений. Экспериментального исследования почти что не существовало.

По представлению Платона наиболее существенный фактор есть плотность. Воздух сгущается в облака и туман; они в свою очередь в воду, а она

дальше в камни и землю. Также и переход огня в воздух, как говорит Платон, есть процесс уплотнения. Очевидно, стремление построить общеприменимый основной закон повело великого философа по ложному пути. Несомненно, когда водяной пар переходит в жидкую воду, имеет место уплотнение, но, как мы знаем, происходит, напротив, расширение, увеличение объема, когда вода замерзает в лед. Этот факт, а также и то, что вода в этом отношении отличается от громадного большинства других жидкостей, —это было неизвестно Платону (428—347 г.г. до Р. Х.). Понятие о плотности или удельном весе, несомненно, впервые выяснил Архимед (287—212 г.г. до Р. Х.). Только благодаря господству общих, неопределенных понятий учение Платона об элементах могло получить признание и распространение.

Мы знаем теперь, что почти всегда возникает тепло—огонь, когда вещество сжимается. Примером может служить воздушное огниво, в котором воздух сильным сжатием нагревается настолько, что в нем воспламеняются легко горючие вещества. Если бы Платон знал об этом, то он вряд ли мог бы установить свой закон об огне и воздухе.

Если Платон положил в основу своих представлений три основных аггрегатных состояния, неправильно связанных с понятием о плотности, то его великий ученик Аристотель (385—323 г.г. до Р. Х.)

обратил внимание на большое значение тепла и степень сухости.

Действительно, тепло и влажность имеют громадное значение для развития органических существ, а следовательно, и для жизни человека. Сухость уничтожает все растущее, превращает сады в пустыни. Холод, т.-е. низкая степень тепла, также задерживает рост растений и особенно созревание плодов. Аристотель ввел в определение элементов эти понятия с объяснением, что тепло и холод, сухость и влажность суть четыре восприятия нашего сознания, вернее, нашего чувства; он получил следующее схематическое сопоставление:

холодное и сухое—земля,
теплое и сухое—огонь,
теплое и влажное—воздух,
холодное и влажное—вода.

Других сочетаний, кроме этих четырех, немыслимо себе представить. Поэтому не может существовать более четырех элементов. Этот ход мысли очень характерен для платоновско-аристотелевской философии, которая, к сожалению, почти два тысячелетия владела мышлением и даже в наши дни продолжает существовать вне области естественных наук. Насколько это неправильно, легко видеть из того, что воздух, как этому учит ежедневный опыт, может быть холодным и теплым, влажным и сухим, смотря по со-

держанию водяного пара, со всеми переходами между крайними пределами в ту и другую сторону. Схематическая простота одержала, однако, победу над всеми сомнениями, вызванными опытом, и система Аристотеля застыла в строгий догматизм, задержавший на долгое время развитие науки.

Незадолго до Платона в Абдере во Фракии жил величайший натуралист и мыслитель древнего мира Демокрит (родился в 460 г. до Р. Х.). Он ясно видел, что воду и водяной пар нельзя считать различными элементами, так как они переходят друг в друга. Они должны содержать в себе нечто общее. Мельчайшие частицы воды и водяного пара должны быть одинаковы. В водяном паре они отстоят друг от друга дальше и потому заполняют больший объем, чем в жидкой воде. Эти мельчайшие частицы невидимы. Если эти мельчайшие частицы неразрушимы, то понятно, что вода и водяной пар в любой момент могут превратиться друг в друга. Это самое правильное и простое предположение.

Демокрит предполагал, что мельчайшие частицы неделимы, и назвал их атомами (что и значит неделимые); он принимал, что они находятся в непрерывном движении. При соединении различных атомов друг с другом образуются разнообразные тела, наблюдаемые в природе. Еще до Демокрита Эмпедокл признал неразрушимость вещества. Он рассматривал все явления в природе, как следствия из-

менения формы и состава тел. Демокрит не дал ограничить свою мысль понятием о четырех элементах. Против него сильно боролся Аристотель и его школа, но мы, по крайней мере, обязаны этой критике большей частью того, что мы знаем об этом учении.

Поразительно, что все средние века до семнадцатого столетия не отмечены никакими успехами в учении о составе тел. Химики занимались прежде всего вопросом о сущности металлов. Все металлы считались представителями одного типа, и потому признавалось возможным превратить один металл в другой; все стремления и были направлены, главным образом, к тому, чтобы получить драгоценное золото превращением в него неблагородных металлов. Думали, что этого можно достигнуть каким-нибудь процессом крашения. Наблюдали, что медь становится серебряно-белою при обработке мышьяком или золотистой при сплавлении с галмеем (углекислым цинком). Но мы теперь знаем, что это превращение основано на том, что в одном случае образуется сплав меди и мышьяка, в другом—желтый сплав меди и цинка—общеизвестная латунь. Издревле же знали, что прибавление олова к меди сообщает ей драгоценные свойства, превращая ее в твердую бронзу. Поэтому казалось естественным, что при помощи подходящих прибавок к меди и другим неблагородным металлам можно получить золото или серебро. Представляли себе, что все металлы содержат одно и то же основное вещество,

которое называли ртутью, так как думали, что этот жидкий металл состоит, главным образом, из этого самого основного вещества.

Не было никакой *внутренней* причины тому, что химия на *практике* выродилась в фабрикацию золота. По мнению Бертело, внешний толчок к этому был дан Египтом, где плавильщики золота приготовляли для подделок похожие на золото и серебро сплавы из неблагородных металлов и наживали этим большие богатства. От египтян искусство «трансмутации», «превращения» металлов, переняли греки, от них арабы и, наконец, от последних—средневековые европейцы. Если верили Рожеру Бэкону, что один грамм философского камня превращает 1000 килограммов неблагородного металла в золото, то это было большим соблазном для многих попытать счастья в «великом искусстве», как тогда называли фабрикацию золота. Итак то, что было главным признаком алхимии, занесено к нам из Египта.

Иначе обстояло дело на Востоке. Там химия развивалась, как вспомогательная наука врачевания; ею занимались в буддийских монастырях; монахи считали своей священной задачей исцелять все страдания, как телесные, так и нравственные. Поэтому при монастырях находились большие больницы. Монахи придерживались убеждения, что правильный состав сам по себе еще не обеспечивает врачебному средству его целебных свойств, но что для этого нужны еще за-

говоры и религиозные заклинания. В химию стали проникать религиозные суеверия, и самые старые описания медицинских средств находятся в книге Веды — Атарва-Веда. Золото считалось жизненным элексиром, — средством против колдовства; жемчуг носили, как амулет против болезней и для достижения столетней старости. Большинство целебных средств в древние времена было органического происхождения; из неорганических применялись лишь немногие вещества, притом в таком виде, как они встречаются в природе. По Прафулла Хандра Рей, написавшему историю индусской химии, индусы еще задолго до Гиппократа были знакомы с патологией, и очень даже вероятно, что воззрения греков находились под влиянием индусских. Постепенно лечебные средства неорганического происхождения становятся все более и более употребительными и приготовляются искусственно; среди них главное место занимают сернистые соединения металлов и ртути. «Ртуть может дать телу силу сопротивления и бессмертие», говорили тогда. Черная сернистая ртуть считалась почти что универсальным средством, которое надо было прибавлять ко всем лечебным составам. Ртутные препараты применялись против сыпи и других кожных болезней. Арабы научились этому средству, несомненно, в Индии. Поташ и приготовляемый из него едкий калий играли также большую роль; чтобы умерить действие последнего, он разбавлялся уксусной кислотой.

Точную характеристику различия восточной и западной науки дал араб Альберуни (умер в 1039 г.). В 1017—1030 годах он был в Индии. «Индусы, говорит он, не очень заботятся об алхимии, но ни один народ не чужд этой науке. Ее приверженцы стараются держать ее в тайне и избегают всякого общения с другими, кроме себе подобных. Мне было поэтому невозможно составить себе понятие о приемах, применяемых индусами в этой науке, а также и об употребляемых ими сырых материалах животного, растительного и минерального происхождения. Я слышал только о возгонке, о растворении и разложении, о промывке талька, который на своем языке они называют «talaka». Я заключаю из этого, что они интересуются минералогической частью алхимии».

«У них есть наука, подобная алхимии, но своеобразная. Они называют ее «Rasâyana»—слово, происходящее от «Rasâ», что значит «золото»». Рэй добавляет к этому, что в старых книгах под «Rasâyana» разумеют средство продлить жизнь, т.-е. жизненный элексир. Позднее слово «Rasâ» употреблялось для обозначения лечебного применения ртути и других веществ. «Под этим разумеют искусство применения некоторых веществ, трав и сложных средств, большею частью растительного происхождения. Это искусство восстановляет здоровье безнадежно больных и возвращает юность увядшей старости... Оно способно продлить человеческую жизнь на этом свете на долгое время».

Становится ясным, что сами индусы отождествляли свою химию с так называемой иатрохимией (т.-е. врачебной химией), которую на полтысячелетия позже ввели в Европе Парацельс (Paracelsus) (1493—1541) и его последователи. Из последних мы упомянем: немца Либавиуса (Libavius) (умер в 1616 г.), который открыл хлористый цинк и описал метод получения серной кислоты, в принципе совпадающий с употребляемым до сих пор; далее голландца ван Гельмонта (van Helmont) (1577—1644), описавшего углекислоту, которая получается при брожении, выделяется из мела и поташа действием кислот и образуется в теле животных и в почве. К имени этого выдающегося человека мы еще вернемся. Немец Боэ Сильвиус (Boë Sylvius) (1614—1672) рассматривал горение и дыхание, как сходные процессы. Он отметил разницу между венозной и артериальной кровью и признал действие воздуха причиной светлой окраски последней. В Англии Уиллис (Willis) (1621—1675) распространил иатрохимическое учение. «Наибольшая научная заслуга иатрохимии, говорит Торпе (Thorpe), заключается в том, что она сделала химию специальной наукой. Вследствие этого многие стали посвящать себя ей, и результатом этого было открытие многих химических соединений. Широкая публика познакомилась с химическими явлениями, и пробудилась потребность в общей теории. Последовавшее за этим время стремилось удовлетворить этой потребности».

Еще в эпоху иатрохимии работали в области прикладной химии три выдающихся человека: Георг Агрикола (Georg Agricola) (1494—1555), основатель металлургии и автор важнейших технических сочинений XVI столетия; Палисси (Palissy) (1510—1589), основатель рациональной керамики, и Иоганн-Рудольф Глаубер (Johann Rudolph Glauber) (1600—1668), величайший химик того времени, который получил соляную и азотную кислоты и названную его именем соль (глауберова соль, сернокислый натрий); ей приписывалось чрезвычайно большое медицинское значение. Он изучил многие хлористые соединения, как, например, нашатырь, хлористые цинк, мышьяк, медь и, повидимому, открыл газообразный хлор. Он оказал также выдающиеся услуги при производстве селитры, стекла и новых красок. Он написал руководство по химическим процессам, которое долгое время служило образцом подобных работ. В это время познакомились с большим числом органических солей, например, уксусной и винной кислот, среди последних с рвотным камнем, а также с стеариновой, янтарной и бензойной кислотами.

Так как иатрохимия появилась в Европе много столетий позже, чем в Индии, где она достигла высокой степени развития, то возникает вопрос, не обязаны ли идеи Парацельса своим происхождением Индии. Рэй полагает, что это именно так. Калифы Гарун (умер в 809 году) и Мансур (умер в

1002 году) приказали перевести важнейшие индусские сочинения по медицине и фармакопее для библиотек Багдада и Кордовы. Один индусский врач, лечивший Гарун-аль-Рашида во время тяжелой болезни, перевел одно из важнейших сочинений индусского происхождения на арабский язык и написал на этом языке книгу о лечебных растениях. Магометанские студенты в большом числе отправлялись в Индию, чтобы там изучать науки, а, с другой стороны, индусские учителя призывались ко дворам калифов. Известно также, что в то время, главным образом в магометанском мире, процветали науки; оттуда, преимущественно через испанских арабов, исходили знания, постепенно распространявшиеся на Западе. Поэтому совсем не лишено вероятности предположение, что иатрохимия проникла в Европу из Индии через Аравию.

Тот факт, что химические знания занесены в Западную Европу из Индии, Рэй старается доказать тем, что так называемые арабские цифры восприняты нами из Индии при посредстве арабов. Точно так же басни Лафонтена заимствованы из Индии. Они сначала были переведены на пильпайский язык, с него на арабский и персидский и послужили тогда основой французской обработки. Однако, уже около 1600 г. химия на Западе превзошла индусскую, и химические знания стали переходить обратно из Европы в Индию.

Несомненно, что индусская химия непосредственно проникла в Китай. И там также химия носила рели-

гиозно-врачебный отпечаток, и главная ее задача была приготовлять жизненный элексир. Сначала его искали в растительном царстве. Так рассказывают, что царь Чи-Хоанг-Ти, приблизительно в 218 году до Р. Х., снарядил большую экспедицию в места, где надеялись найти травы, из которых можно приготовить элексир. В IV столетии жил химик Ко-Хунг, приготовивший из киновари напиток, который должен был давать человеку долгую жизнь и бессмертную душу, и для этой же цели должны были служить сернисто-мышьяковые минералы—реальгар и аурипигмент.

При приготовлении элексира надо было поститься и совершать омовения, и работа должна была производиться на высокой горе—возможно ближе к небу.

Так как все эти минералы—сильные яды, то нет ничего удивительного, что не менее четырех царей из династии Танг поплатились жизнью, попробовав на себе действие элексира.

Будучи отпрыском индусской, химия китайцев стояла в тесной связи с религией, тем более, что в Китае был введен буддизм; в VII веке он получил там сильное распространение. Многие китайские священники отправлялись в Индию, чтобы там воспринять священное учение.

Как сказано выше, алхимики, занимавшиеся, главным образом, превращением металлов, а также иатрохимики, подчинившие химию задачам медицины, и другие химики, работавшие в области металлургии и

иной промышленности, приготовили целый ряд новых тел, преимущественно кислот, оснований и солей. Большинство из них было растворимо в воде, и поэтому принималось, что все они содержат общую составную часть. Она называлась просто «солью», тогда как веществам, нерастворимым в воде, также приписывали общую составную часть и называли ее «землей». Кроме того, был известен целый ряд таких веществ, как сера, масло и жиры, которые также нерастворимы в воде, но в противоположность земле—горючи. Им также приписывалось общее начало, которое называлось «серой».

Таким образом, кроме старых Аристотелевых элементов, признавались различные другие гипотетические вещества, называвшиеся часто «принципами» (началами), а именно, кроме металлического начала—ртути, еще соль и сера. Началами нерастворимых тел принимался прежний элемент—земля.

Эти воззрения, несмотря на не раз высказывавшиеся более рациональные взгляды, господствовали долго—до новейших времен; последнее легко заметить из сводки 1712 года Урбана Хьерне (Urban Hjärne)—заведующего основанной Карлом XI в 1684 г. государственной лаборатории, издавшего учебник химии. Этот первый шведский учебник химии может служить хорошим образчиком господствовавших в то время взглядов в химии. Хьерне (1641 — 1724) говорит сначала о четырех элементах Аристотеля,

из которых состоят все тела. Из них самым важным признается огонь, который в своем наиболее чистом виде находится на солнце и есть начало всех вещей. Хьерне восстает против указанного выше голландского химика ван Гельмонта (1577—1644), который достаточно разумен, чтобы утверждать, что огонь вообще не есть вещество. (Ван Гельмонт говорит: «Огонь есть воспламененный и потому светящийся дым, который в свою очередь есть масляный пар»). Солнце и звезды, думает Хьерне, излучают огонь, и солнце получает столько же, сколько отдает. (Эта последняя удивительная мысль находится позднее у великого французского естествоиспытателя Бюффона). Часть солнечного тепла падает на планеты и их спутники, соединяется с их частицами в испарения, заполняющие небесный свод и попадающие на землю, где они особенно сильно влияют на здоровье людей и животных.—Здесь сказывается влияние астрологии на ход мыслей. — Испарения поглощаются различными телами, особенно ртутью. Воздух нужен для жизни и для горения, как доказал это Бойль (Boyle) своими опытами в сосудах, из которых был выкачен насосом воздух. Заключенный в таком сосуде уголь не мог гореть, даже когда он был нагрет докрасна вогнутым зеркалом. Давление воздуха движет воду в сосуды растений и в расселины земных источников. Вода и земля представляют собой более пассивные элементы, чем огонь.—(Цитата

современника Хьерне, аптекаря Лемери (Lémery) в Париже, автора очень ценившегося в то время учебника по химии).—Вода входит в бо́льшем количестве в состав тел, чем другие элементы. — Отсюда видно, что многие философы, как и ван Гельмонт, держались того же взгляда, что и Фалес, считая воду за начало всех вещей.

Соединением четырех элементов в различных соотношениях образуются три принципа (начала): ртуть, соль и сера, содержащиеся во всех телах. Из солей особенно важны «кислые соли» (свободные кислоты). Одна из них, называемая «универсальная кислая соль» (Sal acidum universale), подымается из горячих недр земли. Думали, что она тождественна с парацельсовым Spiritus salis (соляная кислота). Если эта кислота действует на земляное минеральное масло, то образуется сера. С каменной породой, сланцем, она образует каменный уголь, с содержащими серу металлами — купоросы (сернокислые соли металлов), а в соединении с огнем солнца, с испарениями планет и луны и с землею дает в морской воде морскую соль.

Далее Хьерне переходит к летучему аммиаку и обоим нелетучим щелочам: кали и натру. Их узнают потому, что они, будучи облиты кислотой, вскипают,—из этого видно, что применявшиеся тогда щелочи содержали поглощенный из воздуха углекислый газ. Обыкновенная соль (поваренная соль или хлористый натрий), как можно судить по ее особенному

происхождению, содержит целый ряд составных веществ: кислоты и щелочи, летучие и нелетучие, воду, огонь, немного жира (который принимается за серу) и землю. Это дает представление о степени чистоты химических препаратов того времени, даже наиболее легко получаемых. «Если раствор соли в воде многократно кипятить, то огонь, а с ними вместе и сама соль исчезает». Это мнение, вероятно, произошло от того, что морская вода при кипячении испаряется, и благодаря наступающему при этом сгущению поваренная соль выделяется; если кипятить далее оставшуюся жидкость, то кристаллизуются другие содержавшиеся в морской воде соли, которые не имеют соленого вкуса. Перечисляется также целый ряд других солей, в числе которых наиболее важной указывается селитра. По составу они мало отличаются от обыкновенной соли. Селитра содержит много воздуха и потому при ее разложении, например, при сгорании пороха, в котором селитра является главной составной частью, наблюдается большое увеличение объема.

Два других начала—ртуть и сера—имеют меньшее значение, чем соль. Они поэтому описаны Хьерне только вкратце. Он переходит к гораздо более важной главе: к растворению и к противоположному акту—осаждению. Растворители расчленяются на три класса: солеобразные, сернистые и водные. Среди солеобразных наиболее важны кислоты. Они могут

растворять металлы, известковые и землистые вещества и «мягкие» камни. Хьерне в данном случае настолько разумен, что не принимает мысли Лемери об остриях у мельчайших частиц растворителя, внедряющихся между частицами растворяемого тела и их раздвигающих. (Эти острия, по мнению Лемери, вызывают также и кислый вкус). Также и щелочи причисляются к растворителям, так как они растворяют летучие составные части жиров, смол и других горючих веществ.

К сернистым растворителям принадлежат отжатые и отогнанные масла: оливковое масло, терпентин и, прежде всего, спирт. Они растворяют смолистые и маслянистые вещества.

К водным растворителям принадлежат: родниковая вода, дождевая, снеговая, дистиллированная вода и пиво. Из этого перечисления видно, что одно и то же вещество, смотря по его происхождению или получению и в зависимости от случайных примесей, считалось чем-то различным. Эти растворители растворяют не только соли, но также сахар, гуммиарабик и т. д.

Осаждение вызывается антагонистом растворителя. Если, например, вещество растворяется в щелочи, то оно осаждается прибавлением кислоты, так как эта последняя есть антагонист щелочи. Вода — антагонист жира; поэтому вещества, растворенные в масле или спирту, часто выделяются из раствора при при-

бавлении воды. Обсуждается еще целый ряд специальных случаев осаждения, например, ляпис (азотнокислое серебро), осаждающий поваренную соль.

Сколь бы наивными ни казались нам взгляды Хьерне, все же они вполне отвечают состоянию химии в начале XVIII столетия. О горении Хьерне высказывается очень неясно. Необходимость присутствия воздуха при горении он объясняет тем, что воздух, устремляющийся на горящий предмет, разъединяет его частицы и делает их доступными для огня. Он энергично возражает против уже обычного в то время взгляда, принимавшего, что пламя состоит из поднимающихся в воздух раскаленных частиц.

Нам может казаться особенно удивительным, что в то время люди науки могли утверждать, что все горючие вещества, напр., оливковое масло, содержат серу, а между тем, никаким образом при разложении нельзя выделить из него серу и нельзя синтезом— путем соединения серы с другими веществами—получить что-нибудь похожее на оливковое масло. Большой недостаток знаний заполнялся произвольными предположениями, которые считали философскими и с которыми обращались очень легкомысленно. Слабые места в доказательствах прикрывались словами, которые окончательно сбивали с толку слушателя или читателя. Иногда принимали, что та сера, которую считали составной частью, например, оливкового масла, не тождественна с обыкновенной серой, и пер-

вую в отличие от второй называли «философской серой» (или «принципом серы»). Но, в конце концов, об этом забывали и говорили о философской сере совершенно то же, что и об обыкновенной. Таким же произвольным допущением была гипотеза Хьерне об «универсальной кислоте»—Sal acidum universale, которая выходит из недр земли и должна быть тем же, что и соляная кислота. Это допущение, может быть, явилось следствием наблюдения над выделением в вулканических областях многих кислых паров из расселин земли. Эти газы содержат, между прочим, и соляную кислоту, но обычно также сероводород, сернистую кислоту и углекислый газ. Сера также отлагается из вулканических испарений, и это могло привести к мысли, что универсальная кислота образует серу. Совершенно фантастично предположение, что универсальная кислота в соединении с минеральным маслом образует серу. Еще фантастичнее допущение Хьерне, что морская вода произошла из испарений планет и луны.

И все-таки Хьерне—один из выдающихся химиков исследователей своего времени. Алхимические писания очень часто совсем непонятны; большею частью они содержат мистические указания, в которых, может быть, и содержится разумное зерно. Эта неясность отвечала общему характеру того времени со свойственными ему тонкостями и ухищрениями схоластической философии.

Предположение о трех принципах принималось однако далеко не всеми химиками того времени. Стоит вспомнить хотя бы строгий приговор Кункеля (Kunkel) (1630—1702), предшественника Хьерне. Он пишет в своем сочинении «Laboratorium chymicum», опубликованном после его смерти: «Мне, старому человеку, шестьдесят лет занимавшемуся химией, никогда не удавалось открыть или найти «связанную серу», как она входит в состав металлов. Философы далеко не сходятся в своем мнении об этой сере, и каждый понимает под этим именем что-нибудь свое. Можно сказать, что каждый в праве окрестить свое детище так, как он хочет. Мой взгляд таков: если вы хотите, то можете, пожалуй, назвать осла коровой, но вы не найдете никого, кто бы поверил, что ваш осел, действительно, стал коровой». Тем не менее Кункель верил, что металлы содержат ртуть. Кункель отрицает только общее мнение того времени, что металлы при их сгорании (окислении) уменьшаются в весе и теряют при этом весомую «огненную материю». Удивительно, что на Хьерне так мало повлияли трезвые взгляды Кункеля.

Глава II.

Основание научной химии

Крупнейшим недочетом, от которого сильно страдали химические воззрения античного мира и средневековья и благодаря которому они почти не двигались вперед, был недостаток в знаниях, основанных на опыте. Блестящее исключение в этом отношении представлял из себя в древние века знаменитый Архимед (287—212 до Р. Х.), основатель гидростатики и учения о равновесии в области механики. Он открыл метод определения удельного веса тел путем взвешивания их в воздухе и в воде. Пользуясь этим методом он доказал, что принадлежавший Гиерону из Сиракуз и считавшийся золотым венок был сделан из позолоченного серебра. При помощи этого метода можно было отличить друг от друга немногие известные тогда металлы. Этот метод считался важным в течение всех средних веков, как это видно из относящихся сюда арабских рукописей. Так как главной задачей химии было разделение металлов, то весы назывались «инструментом химика».

Архимед состоял в сношениях с большой натуралистической школой в Александрии, которая заносила в летописи античную науку и которой принадлежат наиболее важные работы античной химии. Оттуда химические знания перешли к арабам, а от них на Запад.

К началу новых веков относятся и труды человека исключительно выдающегося ума и большой энергии — Леонардо да Винчи (Leonardo da Vinci) (1452—1519), который, кроме своего художественного творчества, работал также в области механики. Он говорил, что планеты в основе своей состоят из тех же веществ, как и земля. Это противоречило учению Аристотеля, согласно которому планеты должны были состоять из более тонкого вещества, чем земля, — взгляд, который разделял также Тихо де Браге (Tycho de Brahe). И на процесс горения у Леонардо был взгляд, отличающийся от общераспространенного в то время. Он утверждал, что для горения нужен воздух и что животные не могут жить в воздухе, который не поддерживает горения.

Вера в непогрешимость Аристотеля начала колебаться. Сочинения Аристотеля, которые с начала нашего летосчисления до новых времен исключительно владели естественно-историческим мышлением, подвергались такому сомнению, что Петр Рамус (Petrus Ramus) в 1535 году решился на церковных вратах в Париже поставить надпись: «Все учения

Аристотеля ложны», — мысль, которая всеми тогдашними теологами считалась столь же преступной, как богоотступничество. А Бако де Верулам (Baco de Verulam) (1561 — 1626) говорил, что единственным плодотворным путем научного исследования должно быть наблюдение, основанное на опыте.

В это же время начали ставиться первые точные опыты с газами. Голландец ван Гельмонт (van Helmont) (1577 — 1644) ввел понятие о «газе». До тех пор все газы считались и назывались воздухом. Ван Гельмонт доказал, что воздух имеет совершенно другие свойства, чем тот газ, который мы теперь называем углекислым, который образуется при брожении пива или вина, получается при обработке известняка или поташа кислотами и выделяется из многих расселин земли. Он старательно пользовался при своих опытах весами и пришел к убеждению, что при химических явлениях вещество не теряется. В этом отношении он был предшественником Лавуазье. Он показал, что предположение о взаимном превращении воды в воздух и обратно основано на ошибке. Он говорил также, что металлы содержатся в их химических соединениях, хотя последние имеют совершенно другие свойства, чем сами металлы.

Человек, который больше, чем кто-либо другой, имеет право быть назван основателем научной химии, это Роберт Бойль (Robert Boyle) (1627 — 1691). Он вернулся к учению Демокрита об атомах,— кото-

рое уже раньше нашло себе ярого защитника в лице французского физика Гассенди (Gassendi) (1592—1655). Бойль рассматривал все атомы состоящими из единого первородного вещества и говорил, что, несмотря на все ухищрения перипатетиков (последователей Аристотеля), он сомневается в учении о четырех элементах. Бойль исходил из строгого опыта и называл только те составные части тел элементами, которые не могли быть разложены на дальнейшие составные части. Понятно, надо было допустить, что впоследствии может быть удастся разложить некоторые вещества, которые во времена Бойля считались элементами, но что число их несомненно окажется больше, чем четыре. Различие между механической смесью двух веществ и их химическим соединением заключается в том, что смешанные друг с другом вещества сохраняют все свои свойства, тогда как в химическом соединении они их теряют, хотя они и должны содержаться в соединении, так как из него они опять могут быть выделены. Бойль поставил целый ряд опытов с изобретенным Герике (Guericke) воздушным насосом и открыл названный его именем закон сжатия газов под давлением[1]). Про-

[1]) Семнадцать лет позднее, независимо от Бойля, тот же закон был открыт французским аббатом Мариоттом (Mariotte) (1620 — 1684), который оставил после себя много трудов по физике и был одним из основателей Парижской Академии Наук (1666 г.) *Н. Ш.*

изводя опыты, он имел возможность сделать наблюдение, что лед сокращается в объеме при плавлении,— последнее стоит в противоречии с платоновским понятием об элементах. Он установил также, что точка кипения жидкостей понижается, когда давление воздуха над ней становится меньше. Он показал, что морская вода содержит соль не только на поверхности, как утверждал Аристотель, но до самых больших достижимых глубин. Однако, Бойль не мог вполне освободиться от ошибок своего времени. Он, напр., утверждал, что огонь имеет вес, так как металлы после сгорания (окисления) становятся тяжелее, чем были раньше. Но главной заслугой Бойля было то, что он отбросил все произвольные «философские» построения и основанные на них выводы, «убежденный, что не существует иного правильного пути к истинному знанию, чем разнообразные опыты над встречающимися в природе телами». Он освободил химию от ее зависимости от медицины и сделал ее самостоятельной наукой.

В это же время жил в Англии в высшей степени замечательный человек Джон Мэйов (John Mayow) (1645—1679), по профессии врач. Он вполне ясно осознал, что в воздухе, а также и в селитре должно содержаться нечто, что потребляется при горении, при окислении металлов (тогда оно называлось известкованием) и при дыхании для превращения венозной крови в артериальную. Вследствие ранней

смерти автора изданное им в 1674 г. сочинение было, к сожалению, забыто.

Для опровержения алхимистических учений в высшей степени много сделал голландец Бёрхав (Boerhave) в Лейдене (1668—1738). Он является автором самого замечательного учебника химии того времени под заглавием «Elementa Chimiae» (1732), который был переведен на многие языки. Бёрхав поставил много безуспешных опытов в целях получения из ртути других металлов. Взвешиванием куска металла в холодном и накаленном состоянии он установил, что тепло не имеет веса. Этот опыт имел большое значение в виду своеобразной теории, которая была высказана в то время в Германии Бехером (Becher) и особенно Сталем (Stahl) (1660—1734). Согласно этой теории, сгорание, т.-е. окисление металлов состоит в том, что гипотетическое вещество—флогистон—выделяется из окисляемого тела. Тогда было хорошо известно, что металлы при окислении увеличиваются в весе. К удивлению, это не остановило Сталя высказать следующее: при известковании (окислении) выделяется флогистон, несмотря на то, что вес увеличивается. Лемери (Lémery) старался объяснить это так: когда сгорает металл, то он теряет флогистон, но зато получает тепло, которое имеет более значительный вес. Но этому противоречил опыт Бёрхава. Тогда пустились на рискованные объяснения. Швед Шеффер Schеffer) думал, что флогистон имеет отрицательный

вес, или, как предполагал француз Гитон де Морво (Guyton de Morveau), флогистон легче воздуха и поднимает металл подобно воздушному шару, отчего он и кажется легче. Все это стояло в противоречии с наблюдением Бёрхава, показавшим, что известные тогда металлы имеют бóльший удельный вес, чем их окислы.

Все это не выдерживало критики, и тем не менее теория флогистона принималась такими крупными исследователями, как Пристлей, Шееле, Бергман и Кавендиш, которые дали большой материал для дальнейшего развития химии. Пристлей (Priestley) (1733 — 1804) был особенно счастливым экспериментатором. Он открыл целый ряд газов, именно закись и окись азота, хлороводород, сернистый газ, фтористый кремний, аммиак и, самое главное, кислород. Он сделал во время своих исследований наблюдение высокой важности, а именно, что зеленые растения на солнечном свету разлагают угольную кислоту и выделяют кислород, тогда как процесс дыхания у животных приводит к обратному результату. Пристлей впервые применил метод газового анализа при помощи эвдиометра[1]).

Приблизительно одновременно с Пристлеем и независимо от него Шееле (Scheele) открыл кисло-

---

[1]) Который он, однако, при выполнении опыта затыкал пальцем. *Н. Ш.*

род, окись азота, аммиак, цианистый водород, хлоро водород и хлор и, кроме того, целый ряд других веществ, как-то: марганец, барит, фтороводород, молибден, вольфрам, бор, мышьяковую кислоту—из области неорганической химии, и из области органической химии: молочную, дубильную, пирогалловую, щавелевую, лимонную, винную, яблочную, слизевую и мочевую кислоты, глицерин и молочный сахар. Как исследователь неизвестных до него веществ, аптекарь из Кьопинга не имеет себе равных. Кроме того, он произвел ряд других важных исследований. Между прочим, он доказал, что сухой остаток, который остается при выпаривании дистиллированной воды, если ее двенадцать дней кипятить в стеклянном сосуде («земля» по Платону), содержит вещества, извлеченные из стеклянной массы сосуда. Он жил с 1742—1786 г.

Кавендиш (Cavendisch) (1731—1810) известен как физик, математик, астроном и химик. Он впервые с большой точностью определил удельный вес земли. Он усовершенствовал эвдиометрический метод Пристлея и доказал, пользуясь им, что воздух везде имеет приблизительно один и тот же состав. Азот был известен уже задолго до того, а что он представляет собой элемент,—это доказал Рэтерфорд (Rutherford) в Эдинбурге в 1772 г. Самым важным открытием Кавендиша было открытие водорода, при чем он показал, что вода состоит из кислорода

и водорода и потому не есть элемент [1]. Он установил состав азотной кислоты и причину жесткости воды.

Бергман (Bergman) (1735—1784) привел в систему сделанные до него наблюдения над способностью веществ замещать друг друга в химических соединениях и сопоставил полученные данные в своих таблицах сродства. Бергман имеет за собой большие заслуги и в области анализа. Вначале знали только качественный анализ (если не считать метода определения удельного веса по Архимеду), т.-е. умели только находить и открывать самые вещества, но не определять их относительные количества. Обращали при этом главное внимание на запах и вкус веществ, и прямо удивительно, что химики того времени, напр., Шееле, при своих опытах с ядовитыми веществами не повредили себе здоровья. Исстари также было известно и применение растительных красок для открытия кислот и щелочей. Постепенно находили специальные реактивы для открытия определенных веществ и все чаще стали прибегать к количественным определениям. Это было еще до времен Бойля. Бойль улучшил методы, которые, кроме того, были

---

[1]) Водород наблюдали и раньше (напр., Лемери) при действии кислот на металлы и считали его газообразным флогистоном. Ни Кавендиш, ни Пристлей также не уяснили себе значения водорода и его истинного отношения к воде. Они считали его за флогистированную воду. Честь ясной формулировки бесспорно принадлежит Лавуазье. (См. ниже). *Н. Ш.*

приумножены и усовершенствованы работами многих голландцев и особенно немца Маргграфа (Marggraf) и шведа Бергмана. Подыскали характерные соединения для подлежащих определению веществ и из их веса стали вычислять искомое количество. Это можно было делать только исходя из предположения, что состав этих соединений остается постоянным. Кавендиш окончательно поставил на прочную почву газовый анализ.

Многие простые вещества были открыты в это время. Кроме упомянутых выше элементов, открытых Шееле, мы укажем на фосфор, открытый немцем Брандом (Brand) в 1669 г., марганец—Ганом (Gahn) в 1725 г., кобальт — шведом Брандтом (Brandt) в 1733 г., никкель — шведом Кронштедтом (Cronstedt) в 1751 г. и платину — испанцем д'Уллоа (d'Ulloa) в 1738 г.

Назревала потребность в переработке химических воззрений, особенно благодаря открытию кислорода в воздухе, играющего громадную роль в тех химических процессах, для объяснения которых предполагали выделение флогистона. Лавуазье (Lavoisier) (1743—1794) был первым, который ясно поставил вопрос и которого потому часто называют отцом современной химии. 1-го ноября 1772 г. он представил во французскую академию наук запечатанный конверт. 5-го мая 1773 г. конверт был вскрыт. Там было сказано: когда один фунт серы сгорает в

серную кислоту, то эта последняя весит больше одного фунта. То же имеет место, когда фосфор сгорает в фосфорную кислоту. Увеличение веса есть следствие поглощения составной части воздуха. Лавуазье говорит далее, что он доказал, что хорошо известное увеличение веса при окислении металлов сводится к той же причине. Он показал, что при обратном восстановлении окислов в металлы выделяется газ. Он говорит: «я восстановил глет (окись свинца) в закрытом сосуде и нашел, что в тот момент, когда окись переходит в металл, выделяется большое количество воздуха — в тысячу раз больше объема исходной окиси». В этот промежуток времени Пристлей опубликовал свое открытие кислорода и указал на его способность поддерживать горение; он считал его «горючим» воздухом [1]). Лавуазье установил точно, что этот газ тождественен с полученной им составной частью воздуха и назвал ее кислородом («oxygenium»). Дальнейшие точные опыты над окислением и восстановлением металлов в закрытых сосудах дали доказательство того, что два эти процесса, проведенные обратно друг другу с определенным количеством вещества, не вызывают изменения веса. Отсюда он заключил: «из ничего

[1]) Автор допускает здесь некоторый недосмотр. „Горючим“ воздухом назывался обыкновенно открытый уже в то время водород. Кислород считался „дефлогистированным“ воздухом.

Н. Ш.

не может ничего образоваться; при каждом процессе количество вещества в конце его то же, что и было в начале. Вещество может только превращаться, т.-е. переходить в новые формы». Это почти те же слова, которые высказал Эмпедокл за 23 столетия до этого времени; но существует неизмеримая разница между философской гипотезой и основанной на опыте теорией [1]).

Надо еще упомянуть, что у Лавуазье были предшественники. Из них можно назвать Леонардо да Винчи. Этот человек, достигший крупных результатов во всех известных тогда искусствах и науках, высказался и насчет горения. По его мнению, при горении воздух потребляется, и в воздухе, в котором сгорело какое-нибудь тело и который не может более поддерживать горение, не могут жить животные. Можно поэтому утверждать, что Леонардо считал воздух, состоящим из двух частей, одну из которых мы называем теперь кислородом. Яснее, чем другие предшественники Лавуазье, высказался английский врач Мэйов, которому ранняя смерть помешала

---

[1]) По мысли о постоянстве веса веществ, участвующих в реакции, предшественником Лавуазье является наш знаменитый М. В. Ломоносов (1711—1765). Он вообще во многих своих взглядах опередил современников и был несомненно талантливым экспериментатором. К сожалению, его работы остались неизвестными на Западе и прошли незамеченными для его современников. *Н. Ш.*

развить опубликованную им в 1674 году теорию. Он нашел, что селитра состоит из щелочи и кислоты, и так как селитра, подобно воздуху, может поддерживать горение, а щелочь этого не может, то отсюда он заключил, что кислота или какая-нибудь ее составная часть должна происходить из воздуха. Эту составную часть, которую мы теперь называем кислородом, Мэйов, называл «огненным воздухом». Сурьма, напр., при окислении увеличивается в весе. Трудно себе представить, что это увеличение может быть вызвано чем-либо иным, как поглощением огненного воздуха. Ведь нельзя же утверждать, что этот прирост веса сурьмы может быть вызван потерей ею «серы». Огненный воздух необходим также и для дыхания животных. При дыхании объем воздуха уменьшается. Попадающая в легкие кровь — темная, выходящая из них—светлая; последнее зависит от того, что огненный воздух изменяет ее химически. Если темная венозная кровь стоит на воздухе, то на поверхности она становится более светлой, тогда как глубокие слои, в которые воздух не проникает, остаются темными. Теплоту крови я рассматриваю, говорит Мэйов, происходящей от того, что частицы огненного воздуха действуют на горючие составные части крови. «Если оставить лежать непокрытыми минералы, напр., марказит, во влажном воздухе, то через короткое время они нагреваются благодаря действию частиц огненного воздуха. Насколько же больше должно быть

тепло, получаемое от крови, которая содержит так много горючих веществ и так тесно соприкасается с воздухом в легких?»

Нужно еще заметить, что Лавуазье видел опыты Пристлея с кислородом и открытие его не может быть ему приписано, как это делали иногда [1]).

Очень интересную цитату приводит Клапрот из китайского сочинения VIII столетия. В нем автор говорит: «Воздух состоит из двух составных частей— йин и йянг; йянг может быть удален при помощи различных металлов, серы или угля».—Это отвечает кислороду. «Йин может быть получен из некоторых минералов».—Клапрот предполагает, что следующее за этим название означает селитру.

Византийцы, несомненно, знали порох, который содержит селитру, в VII столетии, китайцы—в X. Из Китая употребление пороха распространилось в Персию и Аравию, где селитра называлась китайской солью или «китайским снегом». От арабов, вероятно, научились делать порох и европейцы.

---

[1]) Если открытие кислорода и водорода, как индивидуальных химических веществ, не может быть приписано Лавуазье, то ему принадлежит честь ясной формулировки их значения в химических процессах и их роли при синтезе воды. История правильно отметила эту заслугу Лавуазье, так как за этими элементами сохранились доныне рациональные, логически правильные термины, предложенные Лавуазье, вместо устарелых терминов его современников. *Н. Ш.*

Крупные химики XVIII столетия, к удивлению, не признали простой истины учения Лавуазье. Они настолько погрузились в старые, туманные взгляды флогистиков, что считали их правильными. Шееле, Пристлей и Кавендиш старались защитить старую теорию, и в предисловии к вновь изданной Бергманом в 1796 г. книге Шеффера «Химические лекции» читаем, что «новые теории еще сомнительны и против них можно многое возразить». Пристлей до самой своей смерти остался приверженцем теории флогистона.

Некоторое время после этого произошел важный переворот в химической науке, благодаря которому старое воззрение на атомы, как на мельчайшие частицы вещества, получило реальное количественное содержание, тогда как прежде оно было лишь выражением закона постоянства вещества.

Торберн Бергман (Torbern Bergman) сделал наблюдение, что металл растворенной в воде соли может быть заменен другим металлом без изменения прежнего кислого или щелочного характера среды и без выделения газа. Этот процесс можно иллюстрировать примером из техники. Если вносить в водный раствор синего медного купороса (сернокислая медь) кусочки железа, то выделяется медь, а железо переходит на ее место в раствор в виде железного купороса (сернокислая закись железа). При этом всегда на 56 весовых частей железа, входящих

в раствор, выпадают 63,4 весовые части металлической меди. Поэтому говорят, что эти весовые части меди и железа друг другу равнозначны—эквивалентны. Бергман, как флогистик, объяснял это тем, что 63,4 части меди содержат столько же флогистона, как и 56 частей железа. По Лавуазье надо было бы сказать: эти количества меди и железа соединяются с одинаковыми количествами кислорода. Но ни Бергман, ни Лавуазье не достигли полной ясности в этом вопросе. Это удалось только Бенжамину Рихтеру (Benjamin Richter) (1762—1807): он определил количество различных кислот, которые нужны для того, чтобы нейтрализовать одно и то же количество щелочи. Такие определения производятся при помощи определенных растительных красок, напр., лакмуса, которые позволяют судить о наступлении момента нейтрализации. Этим путем можно определить количества различных кислот, потребные для нейтрализации одного и того же количества щелочи, т.-е. количества кислот, друг другу эквивалентные, или количества кислот, отвечающие определенному количеству щелочи. Рихтер назвал этот метод, так же, как и теоретическое сопоставление и объяснение результатов, стехиометрией.

Однако, новая атомная теория была построена не на этих фактах, но на изучении соединительных соотношений для газов. На этом основал Джон Дальтон (John Dalton) (1766—1844) свое атомное

учение. Дальтон занимался первоначально метеорологией и в связи с этим поставил опыты над физическими свойствами газов. При этом он, между прочим наблюдал, что газы расширяются при повышении температуры почти в одном и том же отношении. После него француз Гей Люссак (Gay Lussac) нашел тот же закон на основании точных опытов. Если нагревать газ при постоянном давлении на 1°, то объем его увеличится на 1/273 того объема, который он занимал при 0°. Это число не вполне одинаково для всех газов, но можно вообще сказать, что отклонение от него тем меньше, чем разбавленнее газ, т.-е. чем меньше его давление.

Совершенно самостоятельно Дальтон открыл следующий факт: в двух различных, но состоящих из одних и тех же элементов газах, напр., болотном газе и этилене, которые оба состоят из водорода и углерода, количества одного из этих составных веществ, соединенные с одним и тем же количеством другого составного вещества, в том и другом газе состоят друг к другу в простом отношении. В нашем примере с одинаковым количеством углерода соединяются в болотном газе и этилене такие количества водорода, которые стоят в отношении 2 : 1. В 8 граммах болотного газа содержится 2 грамма водорода, т.-е. на каждые 6 граммов углерода — 2 грамма водорода. В 7 граммах этилена с одним граммом водорода соединены 6 граммов углерода.

След., можно утверждать, что оба углеводорода— так называются вещества, состоящие только из углерода и водорода, — построены из частиц углерода и водорода, из которых первые в 6 раз тяжелее вторых. Эти частицы отвечают атомам Демокрита. Частица этилена считалась состоящей из одного атома углерода и одного атома водорода, тогда как частица болотного газа—из одного атома углерода и двух атомов водорода. Дальтон называл атомами также и мельчайшие частицы этилена и болотного газа, но теперь такие сложные частицы носят название молекул.

Само собой разумеется, что этот единичный случай не мог бы убедить в правильности взглядов Дальтона. Но совершенно аналогичный случай имеет место для соединений углерода с кислородом, при чем в одном из них—окиси углерода—на каждые 6 граммов углерода приходится 8 граммов кислорода, в другом — углекислом газе—на те же 6 граммов углерода — 16 граммов кислорода. В воде 8 граммам кислорода отвечает 1 грамм водорода. Все эти случаи можно обобщить, приняв вес атома водорода за единицу, откуда для углерода вытекает вес атома, равный 6-ти и для кислорода— 8-ми.

Из состава аммиачного газа, который нашли равным 5 частям азота на 1 часть водорода, Дальтон заключил, что атомный вес азота равен 5-ти.

Особенно интересные соотношения Дальтон нашел для соединений азота и кислорода. Одна моле-

кула закиси азота оказалась соединением 2-х атомов азота с 1 атомом кислорода, тогда как молекула окиси азота — одного атома азота с одним атомом кислорода. Молекула азотистой кислоты, как оказалось, содержит 3 атома кислорода на 2 атома азота. Далее Дальтон думал, что нашел в молекуле азотной кислоты на 1 атом азота 2 атома кислорода и в молекуле еще одного соединения азота с кислородом — 3 атома кислорода. Оба последние данные основываются, очевидно, на ошибках в анализе. Теперь установлено, что кислородные соединения азота образуют следующий ряд: на 2 атома азота 1, 2, 3, 4, 5 атомов кислорода.

Изложенный здесь закон, выведенный Дальтоном, носит название закона кратных отношений.

Дальтон не ограничился определением относительных весов элементов, образующих газообразные соединения, но распространил свои исследования на другие тела—на сахар, азотнокислый аммоний, серную кислоту, известь, магнезию, едкий натр, едкий калий, соединения железа и других металлов, для которых он определил соединительный вес.

Определения Дальтона не очень точны, и он, несомненно, исправлял свои числа сообразно со своей теорией,—это, конечно, грубая ошибка, но ему все-таки удалось доказать своим современникам, что принимаемые им соединительные веса и выведенные

из них позднее атомные веса имеют основное значение для химии, и побудить целый ряд людей науки заняться точным их определением. Среди них был исключительно выдающийся швед Берцелиус (Berzelius) (1779—1848), который, помимо всех других своих крупных работ, поставил своей задачей определить атомные веса с возможной точностью. Он ознаменовал собой эпоху в истории химии и долго первенствовал, как никто другой после него, в своей науке. Его работами было доказано, что взгляды Дальтона имеют основное значение.

Как уже указывалось выше, главным условием, чтобы считать тело химическим соединением, является его определенный и всегда постоянный состав. Это условие есть следствие теории Дальтона. Против него возражал выдающийся французский химик Бертолле (Bertollet) и защищал его соотечественник, живший в Испании, Пру (Proust), при чем победил последний. Это послужило к укреплению атомной теории.

В высшей степени важное для развития химии открытие было сделано Гей-Люссаком в 1805 году. Он нашел, что при химическом соединении двух газов объемы обоих исходных газов так же, как и объемы образующегося вещества, если оно находится в газообразном состоянии, стоят друг к другу в простом отношении. Дальтон, повидимому, уже раньше наблюдал эту закономерность; но он, во всяком случае,

не уяснил себе ее важности. Так как объем газа зависит от температуры и давления, то понятно, что измеряемые объемы газов должны определяться при одних и тех же давлении и температуре. Как например, можно указать, что три объема водорода соединяются с 1 объемом азота, образуя два объема аммиака. Два объема водорода и один объем кислорода дают, соединяясь, 2 объема паров воды.

Гей-Люссак понял значение своего открытия, а Берцелиус воспринял его еще больше. Он заключил, что равные объемы газов содержат равное число атомов. Если два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода, то молекула воды должна состоять из двух атомов водорода и одного атома кислорода, а не так, как ради простоты предполагал Дальтон,—из одного атома водорода и одного атома кислорода. Точно так же молекула аммиака должна состоять из одного атома азота и трех атомов водорода. Берцелиус называл частицы сложных тел атомами. Изменение в терминологии было введено позднее Авогадро (см. ниже).

Дальтон энергично возражал Гей-Люссаку. Очень поучительна для этого эпизода выписка из письма Берцелиуса к Дальтону, написанного в 1812 г.:

«Вы вполне правы, говоря, что без атомной теории учение о кратных отношениях оставалось бы тайной. Насколько я могу судить, все полученные до сих пор

результаты подтверждают это учение. Я считаю, однако, что эта теория в той форме, какую Вы ей придали, содержит многое, что должно быть изменено. Например, та часть, которая приводит Вас в противоречие с опытами Гей-Люссака над объемами газов, вступающих между собой в химическое соединение. Я скорее хотел бы думать, что эти опыты служат лучшим доказательством вероятности атомной теории».

Между тем, натолкнулись на затруднение. Нашли, что один объем водорода в соединении с одним объемом хлора образуют два объема хлороводорода. По Берцелиусу следовало отсюда, что из одного атома хлора и одного атома водорода должны образоваться два атома хлороводорода. Это, очевидно, невозможно. Из одного атома водорода и одного атома хлора может образоваться только один атом хлороводорода. Выход из этого затруднения указал в 1811 г. итальянец Авогадро (Avogadro). Он предположил, что один объем хлора содержит молекулу хлора, точно так же, как один объем водорода—одну молекулу водорода. Молекула же того и другого газа состоит каждая из двух атомов. Когда соединяются хлор с водородом в хлороводород, то два атома хлора входят во взаимодействие с двума атомами водорода и образуют две молекулы хлороводорода. То же самое имеет место при соединении водорода и кислорода во время образования воды. В данном случае

два объема, т. е. две молекулы из двух атомов каждая, в общем, значит, четыре атома водорода, реагируют с одним объемом, т.-е. с одной молекулой, и, следовательно, с двумя атомами кислорода, — при этом получаются две молекулы (=двум объемам) водяного пара. Оказалось, что большинство исследованных газообразных элементов, — кроме указанных, еще азот, бром, иод, — состоят из молекул, содержащих по два атома. Молекулы двух последних веществ распадаются на отдельные атомы при высокой температуре. Молекулы паров ртути, цинка, кадмия и щелочных металлов, повидимому, состоят из отдельных атомов, так же как и открытые Рамсеем (Ramsay) в воздухе благородные газы: гелий, аргон, криптон и ксенон. Некоторые элементы, как фосфор и мышьяк, содержат по четыре атома в молекуле. Еще сложнее молекулы паров серы, близко к температуре ее кипения. Очень вероятно, что молекулы всех элементов распадаются при высоких температурах на отдельные атомы.

Как ни проста и ни вероятна гипотеза Авогадро, но она встретила энергичные возражения и была принята лишь около 1857 г., когда соотечественнику Авогадро Канниццаро (Cannizzaro), на основании сильно разросшегося в области органической химии материала, удалось ее провести. С тех пор гипотеза Авогадро сделалась одной из основ химии. Она применяется при определении молекулярного веса газо-

образных веществ. Введенное Авогадро различие между молекулами и атомами, без сомнения, навсегда удержится в химии.

У алхимиков существовали специальные знаки. Они пользовались ими, конечно, и для того, чтобы придать их писаниям таинственный оттенок. Металлы, которых в древние времена было известно семь, отвечали семи планетам и обозначались их символами. Новооткрываемые металлы получали постепенно новые обозначения: один из них — сурьма — получил астрологический знак земли. Знаки для элементов и принципов были старые. Приведем здесь некорые из них:

☉ Золото (солнце).
♄ Свинец (сатурн).
♃ Олово (юпитер)
☽☉ Платина.
♉ Висмут.
▽ Вода.
☽⦶ Ляпис.
☽ Серебро (луна).
♀ Медь (венера).
♁ Сурьма (земля).
O—O Мышьяк.
△ Огонь.
♋ Металл.
O//O Белый мышьяк.

☿ Ртуть (меркурий).
♂ Железо (марс).
♁ Цинк.
⚲ Никель.
⊖ Соль.
⦶ Селитра.

Эти знаки не имеют никакого количественного значения. Они указывают лишь на присутствие того или иного вещества. Они дают интересную картину алхимического мировоззрения. Например, знак воды является обратным знаку огня.

Эти два элемента по старинным взглядам представляют собой полную противоположность друг другу, так как вода характеризуется холодом и влажностью, а огонь — теплом и сухостью. В знаке платины соединены символы золота и серебра, что должно обозначать, что платина представляет собой нечто между ними промежуточное. У алхимиков были знаки не только для веществ, но и для всякого рода приборов—реторт, приемников, колб, а также для приемов работы: сублимации, перегонки, озоливания, осаждения, растворения и т. д., и, наконец, для ночи, дня, утра, часа и т. д.

Для формулировки своей теории Дальтон пользовался новыми знаками, которые обозначали отвечающие атомным весам количества. Они состояли из кружков с какой-нибудь отметкой внутри их. Так,

обозначало: ⊙—одну весовую часть водорода (алхимический знак золота), ○—8 весовых частей кислорода (Дальтон принимал ошибочно 7), (⊛)—6 весовых частей углерода (у Дальтона он ошибочно равен 5), ⦶—5 весовых частей азота. Кружок с 9-ю радиусами служил для обозначения 9 весовых частей фосфора, маленький кружок внутри большого—23 весовых частей кальция и т. д. Для обозначения металлов Дальтон ввел буквы, что служило переходом к современным знакам Берцелиуса. Так, J=28 значило железо (по-английски iron), Z=56—цинк, C=55—медь (copper), L=95—свинец (lead), S=100—серебро (silver), P=100—платину, G=140—золото (gold).

Приведенные цифры представляют большой интерес. Если их сравнить с приведенными ниже, являющимися результатом новейших исследований, то можно видеть насколько ошибочны были определения Дальтона.

Берцелиус заменил знаки Дальтона первыми буквами латинских названий элементов. Так как для различия многих элементов этого было недостаточно, то он прибавил к некоторым знакам еще по одной характерной букве из названия. В последнее время атомные веса поставлены под контроль интернациональной комиссии. Ниже приведены величины атомных весов для 1922 г. (в скобках указаны числа, принятые Берцелиусом). Приведены только важнейшие элементы.

Азот N	14.008	(14.2)
Алюминий Al . . .	27.1	(27.5)
Аргон Ar	39.9	
Барий Ba	137.4	
Бор B	10.90	(10.9)
Бром Br	79.92	
Висмут Bi	209.0	
Водород H	1.008	(1.0)
Вольфрам Wo . . .	184.0	
Гелий He	4.00	
Железо Fe	55.84	(54.2)
Золото Au	197.2	(199)
Кадмий Cd	112.4	
Калий K	39.10	(39.0)
Кальций Ca	40.07	(61.0)
Кислород O	16.000	(16.0)
Кобальт Co	58.97	(59.0)
Кремний Si	28.3	(29.6)
Литий Li	6.94	
Магний Mg	24.32	(25.3)
Марганец Mn . . .	54.93	(56.0)
Медь Cu	63.57	(63.3)
Мышьяк As	74.96	(75.0)
Натрий Na	23.00	(23.3)
Никкель Ni	58.68	(59.2)
Олово Sn	118.7	(177.7)
Платина Pt	195.2	(193.7)
Радий Ra	226.0	

Ртуть Hg	200.6	(202.6)
Свинец Pb	207.2	(207)
Селен Se	79.2	
Сера S	32.07	(32.2)
Серебро Ag	107.88	(108.1)
Сурьма Sb	120.2	(129)
Углерод C	12.00	(12.2)
Уран U	238.2	
Фосфор P	31.04	(31.4)
Фтор F	19.00	(18.1)
Хлор Cl	35.46	(35.4)
Хром Cr	52.00	(56.3)
Цинк Zn	65.37	(64.5)

Большинство элементов встречаются только в малых количествах. Клэрк (Clarke) в своих «Данных по геохимии» дает список элементов, наиболее распространенных в доступных нам частях земли: в атмосфере, в море и в так называемой литосфере, т.-е. в твердой земной коре на глубину около 15 километров. Общие массы этих трех областей стоят друг к другу в процентном отношении 0,03 : 6,97 : 93. Следующие элементы встречаются в этих сравнительно хорошо изученных областях земли в таких процентных числах:

Кислород .	50,02	Железо . .	4,18
Кремний .	25,80	Кальций . .	3,22
Алюминий .	7,30	Натрий . .	2,36

Калий .	2,28	Сера . . .	0,11
Магний . .	2,08	Фтор . . .	0,10
Водород .	0,95	Барий . . .	0,08
Титан .	0,43	Марганец .	0,08
Хлор . . .	0,23	Азот . . .	0,03
Углерод . .	0,18	Стронций .	0,02
Фосфор . .	0,11	Остальные элементы .	0,47

Преобладающее значение кислорода и кремния бросается в глаза. Соединяясь, эти два элемента образуют кремневую кислоту, родоначальницу многих горных пород (силикатов), которые составляют главную массу литосферы, содержащей 29,8% кремнекислоты. Алюминий также содержится в больших количествах в силикатах земной коры и поэтому стоит среди первых мест вышеприведенной таблицы вместе со следующими за ним металлами. Из них железо, без сомнения, выдвинулось бы вперед, если бы можно было вычислить общее количество его на земле. Средняя плотность земли, равная 5,52, приблизительно вдвое больше средней плотности литосферы. Поэтому очень вероятно, что внутренность земли состоит из веществ, имеющих удельный вес между 7 и 8. Это отвечает плотности некоторых обыкновенных металлов. Железо, наиболее распространенное из них, имеет удельный вес 7,9 и поэтому очень вероятно, как это предположил Хладни (Chladni) еще в 1794 г. на осно-

вании явлений земного магнетизма, что железо находится в больших количествах во внутренности земли. Вероятность этого предположения подтверждается чрезвычайно большой ролью, которую железо играет в природе, в метеоритах и на солнце, судя по солнечному спектру. Высокое число для водорода объясняется тем, что его количество составляет 11 % земных вод. Литосфера содержит его только 0,22%. То же наблюдается для азота, который, несмотря на его значение для жизни, совсем не был бы приведен в таблице, если бы не составлял главной массы воздуха. Удивительно также незначительное количество углерода, который в главной своей массе встречается в виде углекислых солей, преимущественно углекислого кальция. Фосфор и сера, играющие очень важную роль в неорганическом и органическом мире, представлены числом 0,11 %—только немногим больше фтора. Такое важное вещество, как медь, которое мы считаем за самое обыкновенное, совсем не приведено в таблице; его количество отвечает 0,01 %, никкеля — 0,02%.

Так как кислород может соединяться с самыми разнообразными элементами, то естественно пользоваться его весом, как сравнительной величиной при определении атомного веса других элементов. Однако, по различным соображениям, в согласии с Дальтоном, избрали самый легкий из известных элементов—водород—за единицу атомных весов. Атомный вес кислорода выражается тогда числом 15,96. Если мы при-

мем его равным точно 16, как это делается в настоящее время, то атомный вес водорода окажется равным 1,008.

Вследствие большой практической и научной важности этого вопроса, определения атомных весов в последние десятилетия производились с особенной тщательностью и большой точностью. Среди тех, которые оказали особенные услуги в этой области, на первом месте стоят американец Т. Ричардс (Richards) и швейцарец Ф. Гюи (Guye).

Язык химических знаков—в высшей степени важное вспомогательное средство для выражения результатов химических исследований при помощи формул, указывающих весовые соотношения действующих друг на друга веществ. Если мы хотим, например, получить соляную кислоту, то мы действуем серной кислотой на поваренную соль (хлористый натрий) и пропускаем отгоняющиеся из этой смеси пары в воду, которая их поглощает. Процесс протекает по уравнению:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Хлористый натрий+серная кислота=сернокислый натрий+соляная кислота.

2 NaCl отвечают $2\,(23+35{,}46)=116{,}92$ грамма поваренной соли; H_2SO_4 отвечают $2\times1{,}01+32{,}06+$ $+4\times16=98{,}08$ грамм серной кислоты. Из этого получается $2\times23+32{,}06+4\times16=142{,}06$ гр. серно-

кислого натрия и $2(1{,}01+35{,}46)=72{,}94$ гр. хлороводорода, образующего в водном растворе соляную кислоту.

В химических уравнениях исходные вещества пишутся слева, образующиеся — справа от знака равенства. В вышеприведенном примере процесс может быть проведен до конца, если смесь нагревать до тех пор, пока выделится весь хлороводород. Однако, если вода находится в исходной смеси не в очень малом количестве, то все составные части в ней растворяются и получается, если не нагревать слишком сильно, общая смесь исходных и конечных веществ. В этом случае, как установлено опытом, процесс протекает только на две трети полного взаимодействия и говорят тогда: «между четырьмя возможными веществами наступило химическое равновесие». Чтобы выразить это символом, по предложению ван'т Гоффа, (van't Hoff) в уравнении реакции, вместо знака равенства, ставят две направленные в противоположные стороны стрелки $\rightleftarrows$ или сокращенно $\rightleftharpoons$. Чтобы обозначить процесс, протекающий в одну сторону, часто, вместо знака равенства, ставят стрелку $\longrightarrow$, которая своим направлением указывает на направление самого процесса.

В последнем примере можно нагреванием вполне удалить хлороводород и воду и тем довести процесс до конца. Можно, конечно, прекратить нагревание в любой момент, и таким образом остановить процесс

на любой стадии. Последнее потому возможно, что один из продуктов реакции — хлороводород — летуч. Если смешать с поваренной солью точное, необходимое количество серной кислоты, то взаимодействие и без перегонки может пройти с желаемой степенью полноты. Если образующийся при взаимодействии продукт нерастворим в примененной жидкости, то он выделяется, и течение процесса становится тогда полным. Полное завершение реакции зависит от того, что один из конечных продуктов летуч или нерастворим в примененной жидкости и потому устраняется от дальнейшего воздействия других присутствующих в растворе веществ. Установление и объяснение этих фактов является большой заслугой француза Бертолле (Bertollet) (1748—1822).

Глава III.

Огонь, окисление и восстановление.

Прогресс человечества на пути истинной культуры зависит от его способности подчинять себе силы природы. Особенное значение имеет применение огня. Эта мысль наиболее рельефно выражена в сказании о Прометее, который похитил огонь у богов и сделался благодетелем человечества. Одно северное сказание также указывает на почитание огня. Оно рассказывает о том, как из искр от гигантских жерновов родился дивный бог огня Хеймдаль, в виде светлокудрого юноши, и пришел к людям, принося им благословение.

Известно, что различные народы Новой Гвинеи и западной Африки до недавнего времени не умели иначе добывать огня, как только зажигая его от горящего пламени. Они ценили огонь и берегли его для дальнейшего употребления. Вероятно, первое пламя зажглось от молнии. В настоящее же время даже мало развитые народы умеют добывать огонь. Большинство таких малокультурных народов добывает

огонь трением друг о друга двух кусков дерева. Обыкновенно цилиндрический деревянный брусочек быстро вращается в углублении другого куска дерева; вокруг последнего кладут легко горючий материал—сухие листья или прутья, которые загораются при достаточно высокой температуре.

Этот прием добывания огня в прошлом сыграл, конечно, свою роль у наших предков, и в одном сказании прямо говорится, что среди различной утвари, которую принес людям Хеймдаль, находился также «огниво-бурав». Нильс Кэйланд, подробно обсуждающий в своей статье примитивные способы добывания огня, приводит следующие примеры получения его при помощи буравления: «Когда во время охоты почувствовали потребность в тепле и вследствие отсутствия спичек не могли развести огонь, то слуга из Нордеро пришел на помощь следующим образом. Он прикрепил веревку к концам прутика, согнув его дугой, сделал петлю вокруг заостренного стержня и придавил этот последний перпендикулярно к сухому стволу дерева; правой рукой он двигал прутом с веревкой, левой, чем-то защищенной, надавливал стержень. Скоро он достиг накаливания, и смог зажечь сухую траву и трут».

Часто пользовались также прялкой, чтобы скорым вращением добывать огонь.

Вместо того, чтобы добывать огонь вращением или буравлением, можно также получить его пилением.

Проводят деревянной палочкой с трением туда и назад по другой, поставленной вкось. Кэйланд приводит, между прочим, следующий пример: «для добывания огня трением можно воспользоваться двумя сухими палками с шершавой поверхностью. Одна из них проводится вниз и вверх по другой очень быстро с сильным давлением, пока она от получающегося тепла не начнет дымить, а потом и выделять искры; их осторожно улавливают трутом или фитилем. Можно применять для этого ель или сосну, и самый прием можно разнообразить. Такой способ добывания огня может быть полезен, если находятся в поле или лесу и не имеют при себе более совершенного приспособления для получения огня. Можно также поступить и так: защемить палку или брусок, лучше всего ольховые, между двумя сухими кусками дерева, и тереть до тех пор, пока не появится огонь».

Для той же цели пользуются иногда сухими стенами или дверями или же внешними оконечностями бревен; они благодаря действию солнца и влаги становятся шероховатыми и их неровности заполнены сухими опилками.

Конечно, требуется осторожность, чтобы не вызвать пожара. Пользуются также сухими пнями; опилки при этом заменяют трут.

Другое приспособление для добывания огня, которое и до сих пор применяется цивилизованными на-

родами, представляет собой ударное огниво. Уже давно, конечно, имели случай наблюдать, что при ударах камня о камень иногда появляются искры. Эти искры могут зажечь легко горючие вещества, но это удается не одинаково хорошо со всеми камнями. Вероятно, давно также заметили, что это хорошо удается, когда о кремень или иной очень твердый камень ударяют серным колчеданом (сернистое железо, FeS_2). У эскимосов до сих пор в употреблении такое огниво; часто они ударяют друг о друга два куска колчедана. Предполагают, что нахождение кусков колчедана в старых бельгийских становищах того времени, когда еще там водился олень (около 25000 лет тому назад), указывает на то, что их обитатели знали употребление этого минерала в качестве огнива. Люди каменного и бронзового века знали его несомненно. В Швеции, в становище каменного века в Гулируме и в гробнице каменного века в Зондруме (в Голландии) был найден серный колчедан, относящийся к каменному веку, точно так же и во многих подобных же становищах того времени в Дании. Позднее серный колчедан был заменен более удобным по своему действию железом или сталью, и огниво с кремнем и сталью употреблялось для высекания огня до недавнего времени во всем цивилизованном мире. Кремень и колчедан, употреблявшиеся в качестве огнива в древности, а отчасти и в наше время, получили отсюда свои на-

звания на некоторых языках (Feuerstein — кремень; пирит — серный колчедан, от греческого слова: Πυρ — огонь).

При ударах стали или колчедана о кремень отделяются мелкие опилки и благодаря нагреванию, вызванному ударом, накаливаются и загораются в кислороде воздуха. Получающееся при этом тепло значительно больше, чем вызванное ударом. В отделяющихся частицах пирита сначала сгорает половина серы в сернистый газ и зажигает остальную часть, превращая ее с кислородом воздуха в сернокислое железо ($FeSO_4$). Сильно раскаленные частицы можно уловить легко воспламеняемым веществом — фитилем. Для фитиля берут обугленное полотно, ткань, пропитанную селитрой, или чаще всего трут, лучше всего с лиственных деревьев. Фитилем можно зажечь большое количество горючего вещества. Все эти методы добывания огня, особенно буравление, требуют много труда; поэтому в древние времена предпочитали поддерживать огонь день и ночь, чтобы не приходилось часто зажигать его снова. Благодаря громадному значению огня, оцененному издревле, он был предметом религиозного поклонения и ему посвящались особые храмы — «вечному огню» у персов и римлян; у последних весталки давали обет постоянно поддерживать священный огонь. В католических церквах до сих пор горят неугасимые лампады и свечи перед изображениями святых.

Сталь и кремень считались носителями сверхъестественных сил. Старые люди могли бы кое-что вспомнить об этом из времен своей юности. По Кэйланду никто не решался перейти через водяной поток, не имея при себе огнива, иначе он боялся захворать. Прежде чем передать молоко соседу, надо было высечь над ним искры, точно так же над водой, принесенной после заката солнца. Над рыбачьими сетями высекали искры из стали. Некоторые кожные болезни лечили огнивом. У лапландцев в прежние времена браки детей закреплялись их родителями высеканием над ними огня.

Преемником ударного огнива являются зажигалки, получившие распространение, главным образом, в странах со спичечной монополией. Лучше всего действует железо с небольшим содержанием церия. Если потереть или ударить железо с церием о кусочек стали, то отлетают искры и попадают на фитиль. Такою зажигалкой можно зажечь газовую горелку или керосиновую лампу.

И зажигательное стекло может иногда помочь зажечь сухой кусок дерева, но для этого надо ждать солнца. Пастухи и рабочие в лесу часто пользуются этим средством.

После того, как был открыт горючий газ—водород, пытались применить его в качестве огнива. Этот газ может быть легко получен действием кислоты на цинк или железо. Можно собрать его под сте-

клянным колоколом, который наверху снабжен трубкой с краном. Если открыть кран, то водород выходит из трубки и может быть зажжен электрической искрой. Такое приспособление изобретено в 1770 году Фюрстенбергом (Fürstenberg) в Бадене и усовершенствовано Дёберейнером (Döbereiner) в 1824 году. Вместо электрической искры применяется в качестве огнива кусочек очень пористой, так называемой губчатой, платины. Она сгущает на себе большое количество водорода и при этом так сильно нагревается, что водород загорается.

Несколько раньше стало известно «пневматическое (воздушное) огниво». Это—стеклянный цилиндр с плотно пригнанным, смазанным салом и прикрепленным к стержню с ручкой, поршнем. Если сильно надавить на поршень, то воздух в сосуде сжимается и благодаря этому настолько нагревается, что кусочек трута загорается. Это воздушное огниво теперь показывается только, как иллюстрация, при преподавании газовых законов. Незадолго до начала прошлого столетия оно было еще в употреблении.

Эти в общем довольно неудобные огнива были заменены в 1805 г. изобретенным французом Шанселем (Chancel) «химическим огнивом». В нем действует двуокись хлора, получающаяся при взаимодействии бертолетовой соли и серной кислоты. Это соединение хлора с кислородом имеет настолько

сильное окисляющее действие, что горючие вещества,—угольный порошок, сера, сахар и т. д., загораются при соприкосновении с ним. Стружки или тонкие палочки покрываются с одного конца тонким слоем серы; в нижней части этого слоя наносится замешанная с клеем паста из истолченных в порошок бертолетовой соли и сахара. Когда паста высохла, то спичка готова и надо только смочить пасту серной кислотой, чтобы ее тотчас же зажечь, от чего загорается в свою очередь сера и само дерево спички.

К этим спичкам необходима еще вторая часть огнива—склянка с асбестом, пропитанным серной кислотой. Такое огниво было долгое время в большом ходу.

Другой тип спичек представляют собой т. н. «конгревовы» спички, изобретенные Тревани (Trevani) в Вене в 1832 году. В них зажигательный состав, нанесенный на покрытую серой спичку, содержал бертолетовую соль с сернистой сурьмой и клеем. Они зажигались быстрым трением о наждачную бумажку, которую держали между двумя пальцами. Спички эти имели то неудобство, что зажигательная масса часто отпадала при трении. Они поэтому были заменены фосфорными спичками.

Фосфор был открыт в 1669 году гамбургским купцом Брандом (Brand), который, потерпев неудачу в торговых делах, посвятил себя алхимии.

Ставя свои опыты он получил однажды светло-желтое, мягкое, прозрачное вещество, которое светилось в темноте и потому было названо фосфором (по-гречески «дающий свет»). Оно пахло чесноком, легко воспламенялось и горело, выделяя густой белый дым (пятиокись фосфора). Открытие возбудило чрезвычайный интерес, и новое вещество оплачивалось на вес золота. Постепенно и другие алхимики нашли способ получения фосфора, который Бранд сохранял в тайне,—в 1676 году Кункель (Kunkel), в 1681 году Бойль (Boyle); они, говорят, составили себе этим состояние. Бранд получал фосфор из мочи. Постепенно он был найден во многих частях животного организма, а в 1769 г. Ган (Gahn) открыл его в костях. В 1775 году Шееле выработал свой и теперь еще часто применяемый способ добывания фосфора из золы обожженных костей. Эта зола состоит из фосфорнокислого кальция. Она обрабатывается серной кислотой, при чем образуется кислый фосфорнокислый кальций; последний смешивается с углем и прокаливается. При этом фосфор выделяется в виде паров, которые при пропускании в воду застывают в твердый фосфор.

Теперь готовят спички с фосфором. Употреблять его в чистом виде оказалось, однако, невозможным. Первые фосфорные спички были приготовлены Дероном (Derosne) в 1816 году во Франции. В 1832 г. Каммерер (Kammerer) в Людвигсбурге и почти

одновременно с ним английский аптекарь Дж. Уокер (John Walker) начали изготовлять их в большом масштабе. Зажигательная масса из бертолетовой соли и фосфора сгорала, разбрасывая, как при взрыве, накаленные частички. Бёттгер (Böttger) заменил бертолетовую соль перекисью свинца (1834). Прешель (Preschel) употреблял азотнокислый свинец (1832). Таким образом рецепт для приготовления спичек постепенно улучшался, особенно по указанию знаменитого немецкого химика Вёлера (Wöhler) (1854).

Фосфорные спички во многих отношениях оказались чрезвычайно удобными; их производство развилось необычайно, но они представляли и некоторые неудобства. Благодаря легкой воспламеняемости составных веществ, возникали часто пожары, а ядовитость фосфора вела не только к добровольным или преступным отравлениям, но также и рабочие страдали опасными болезнями—загниванием челюстей и зубов,—фосфорным некрозом.

В 1847 году Шрёттер (Schrötter) сделал открытие, что желтый фосфор переходит в совершенно другую модификацию с новыми свойствами, если нагревать его в закрытом сосуде, т.-е. без доступа воздуха до 260°. Он превращается при этом в красную массу—отсюда название «красный фосфор».

В таком виде фосфор не светится в темноте, не загорается при столь низкой температуре, как обык-

новенный желтый, и, что делает его особенно ценным, не ядовит. Он называется также аморфным фосфором, так как в отличие от желтого он не кристалличен. Фабриканты спичек приветствовали это открытие с радостью. Были сделаны опыты с целью заменить желтый фосфор красным в зажигательной массе спичек, однако, все было безуспешно; красный фосфор не хотел загораться при низкой температуре, получающейся при трении. Это, однако, продолжалось недолго. В 1848 году Бёттгер в Франкфурте-на-Майне пришел к счастливой мысли нанести красный фосфор на поверхность трения, вместо зажигательной массы самой спички. Он смешал красный фосфор с перекисью марганца, прибавив клея для уплотнения массы. Зажигательную же пасту головки он сделал из смеси бертолетовой соли, сернистой сурьмы и клея. Этим были осуществлены, так называемые, безопасные или шведские спички. Старое производство было впоследствии запрещено в большинстве стран (например, в Германии с 1-го января 1907 г.). Так как считалось желательным, чтобы спички загорались при трении о любую, не слишком гладкую поверхность, то делались также спички, содержавшие в зажигательной массе сернистый фосфор, который легко зажигается и сравнительно мало ядовит. В массе содержится, кроме того, бертолетовая соль и стеклянный порошок. Такие спички были предложены в 1897 году Севеном

(Sévène) и Кагеном (Cahen); они часто применяются, особенно в Бельгии.

Производство спичек постепенно улучшалось. Чтобы сделать спички легче воспламеняемыми, они пропитываются парафином. Для этого их надо предварительно высушить; это достигается тем, что проводят их над почти раскаленной плитой. Зажигательная масса состоит теперь главным образом из бертолетовой соли с различными примесями: сернистой сурьмой, хромовокислым калием, окисью железа и перекисью марганца, иногда суриком, угольным порошком и серою, а также клеем, в качестве связывающего средства. Поверхность трения покрывается смесью красного фосфора и сернистой сурьмы, иногда с прибавлением тонкого стеклянного порошка или серного колчедана для увеличения трения. Затруднение заключается в том, что иногда головки отпадают от горящей спички и причиняют вред. Последнее предупреждают, пропитывая сырые палочки для спичек соляным раствором, напр., квасцами, сернокислым алюминием, сернокислым натрием или фосфорнокислым аммонием. Дерево становится при этом трудно горючим, и сгорает собственно только парафин, но и обугленное дерево уплотняется солью настолько, что не отламывается.

«Огонь есть раскаленный газ или раскаленный дым», говорил ван Гельмонт. Последнее справедливее, так как горящие газы дают мало света, о чем

можно судить по бездымному пламени древесного угля. Уголь окисляется в окись и двуокись углерода. Окись углерода (CO) состоит из одного атома углерода (12 вес. част.) и одного атома кислорода (16 вес. част.); она сгорает слабо светящимся голубым пламенем в двуокись углерода (углекислый газ CO_2), состоящую из 32 частей (2 атомов) кислорода и 12 частей (одного атома) углерода. Равным образом и пары серы, образующиеся при ее зажигании, сгорают очень слабо светящимся голубым пламенем в сернистый газ (двуокись серы), обладающую характерным удушливым запахом. Пары спирта также сгорают слабым синеватым пламенем в углекислый газ и воду, и подобным же образом сгорает обыкновенный светильный газ, когда он горит при достаточном доступе воздуха, например, в бунзеновской горелке или горелках газовой печи. Тот факт, что обыкновенное светящееся пламя дает белый, яркий свет, зависит от того, что находящиеся в нем газы разлагаются при высокой температуре, образуя при этом очень тонко распыленный уголь—копоть, которая накаливается прежде чем успевает сгореть в наружной части пламени. Причиной выделения тепла является химическая реакция соединения вещества с кислородом—окисление.

При низких температурах реакция эта протекает настолько медленно, что нельзя получить сильного выделения тепла, и окисляющееся тело не может накалиться. Горение, сопровождающееся пламенем и на-

каливанием, имеет место только тогда, когда температура поднимается настолько, что окисление протекает с большой скоростью. Благодаря этому температура поднимается выше, так как быстро выделяющееся тепло не успевает излучаться или рассеиваться столь же скоро, как оно получается. Степень тепла, при котором тело загорается, называется его «температурой воспламенения или вспышки». Она для обычных горючих материалов лежит довольно высоко. Существуют, однако, органические жидкости, напр., цинк-этил, которые сами загораются на воздухе даже при обыкновенной температуре. Газ, тотчас же самопроизвольно загорающийся при соприкосновении с воздухом при обыкновенной температуре,—это фосфористый водород, который образуется, когда фосфор нагревается с едким кали или едкой известью и водой. Можно воспользоваться этой реакцией для легко осуществляемого красивого опыта. В сосуд наливают немного — около 20 куб. сант. — воды, прибавляют один кусочек едкого кали или 3—4 грамма гашеной извести и потом вносят несколько кусочков фосфора. Сосуд закрывают пробкой, через которую плотно проходят две согнутые трубки. Одна трубка своим изогнутым концом погружена в чашку, так что отверстие ее находится под поверхностью воды. Через другую трубку пропускают водород в сосуд, чтобы вытеснить из него воздух. Когда это сделано, удаляют аппарат для выделения водорода и закрывают

трубку кусочком каучука, заткнутого стеклянной палочкой; после этого осторожно нагревают сосуд на пламени бунзеновской горелки. Фосфористый водород начинает скоро выделяться и подниматься пузырьками из воды в чашке. Попадая в воздух, каждый пузырек образует загорающееся кольцо, которое поднимается в виде белого дыма, состоящего из продукта сгорания — фосфорной кислоты. Фосфористый водород имеет состав PH_3, содержит, следовательно, 31 часть фосфора на 3 части водорода. К нему примешано небольшое количество другого фосфористого водорода, который и является собственно причиной самовозгорания при соприкосновении с воздухом.

Сам фосфор имеет очень низкую температуру воспламенения, а именно 50°, иногда указывается даже 40°. В тонком измельчении, как он выкристаллизовывается на фильтровальной бумаге при выпаривании его раствора в сероуглероде, он загорается уже при обыкновенной температуре. В виду легкой воспламеняемости фосфора его сохраняют под водой. На воздухе он окисляется с образованием озона O_3 (своего рода уплотненный кислород). Водород загорается в кислороде только около 830° C; по указаниям Гелье (Hélier) медленное окисление его происходит уже при температуре 200°. Однако при соприкосновении с губчатой платиной (см. выше) он загорается даже при комнатной температуре. При этом водород

сильно сгущается в порах губчатой платины, и этого сгущения оказывается достаточным, чтобы нагреть его и вызвать его воспламенение. Губчатая платина оказывает, как говорят, каталитическое действие. Присутствие малых следов влаги также ускоряет горение. В других случаях губчатая платина также оказывает аналогичное действие, например, при окислении спирта в уксусную кислоту. Все тонко раздробленные или пористые тела действуют каталитически, однако не в одинаковой степени в различных случаях. Жирный хлопок, например, может иногда вызвать пожар вследствие самовозгорания. Такого рода каталитические действия нашли себе важное практическое применение в так называемом поверхностном сжигании, которое в Америке и Англии введено в промышленность и в домашний обиход.

Первое относящееся сюда наблюдение сделано Дэви (Davy) в 1817 году. Он ввел слабо нагретую платиновую проволоку в смесь светильного газа и воздуха; она скоро накаливалась докрасна и продолжала нагреваться от сгорания, происходившего на ее поверхности, при чем накаливание прекратилось только тогда, когда почти весь наличный кислород был потреблен. Это явление впоследствии было исследовано многими выдающимися учеными в первой половине XIX столетия, между прочими,—Томасом Грэмом (Thomas Graham), Дюлонгом (Dulong),

Фарадеем (Faraday) и Тенаром (Thénard) (1834). Они пришли к принимаемому и теперь объяснению, что сгорающие газы так же, как и кислород, поглощаются поверхностью твердого тела, на которой происходит химическое взаимодействие. Платиновые металлы оказались особенно подходящими для того, чтобы вызвать при низкой температуре такого рода беспламенное сгорание. Огниво Дёбейнера (Döbereiner) явилось плодом этих исследований.

Учеными, которым принадлежит честь применения поверхностного сжигания в технике, были в Германии проф. Шнабель (Schnabel), в Соединенных Штатах проф. Люк (Lucke) и в Англии проф. Бон (Bone), первые опыты которого относятся еще к 1887 г. Он исследовал сжигание окиси углерода и водорода на поверхности различных веществ: металлов, окисей, фарфора и огнеупорной глины. Все твердые тела, повидимому, пригодны для этого, но в различной мере. В конце-концов оказалось, однако, что различия с повышением температуры становятся меньше и при накаливании почти исчезают.

Для устройства плитки поверхностного сгорания пластинку пористого материала вставляют в обод металлической коробки. В коробку проводится по трубке светильный газ. Газ проходит через пластинку и зажигается. Тогда примешивают к газу воздух и притом в таком количестве, которое достаточно для

сжигания газа. Пламя исчезает через несколько мгновений с поверхности пластинки, и эта последняя накаливается до светлого каления. Металлическая коробка остается совершенно холодной. Раскаливание проникает всего на 1—3 миллиметра вглубь от поверхности. Можно поставить кастрюлю непосредственно на пластинку и оказывается, что получается почти вдвое больший эффект, чем при обыкновенном нагревании на газовых горелках. Можно поместить в огнеупорный пористый материал плавильный тигель. Сгорающая смесь газа с воздухом подводится снизу, образующиеся при сгорании газы отводятся через отверстие в крышке над тиглем. Этот метод применим также для нагревания трубчатых паровых котлов. Нагревающие трубки этого котла наполнены огнеупорным материалом. Тепло сгорания используется до 90%, тогда как лучшие нагреваемые угольной топкой котлы позволяют лишь использование до 75%. Это зависит от того, что при поверхностном сжигании отработавшие газы не попадают в вытяжную трубу несгоревшими и имеют очень низкую температуру (95° С).

Наибольшее количество тепла отдается котлу передней частью трубок, около 30 сантим. от входа газов, где температура поднимается до 1400° С. Другая часть трубок остается холодной, т.-е. имеет температуру воды в котле, что представляет большое преимущество. У другой стороны котла газы выхо-

дят с температурой приблизительно в 200° С. Эта температура падает до 95°С в подогревателе, питающем котел. Трубки очень коротки, не более 1—1,3 метра, так что котел занимает гораздо меньше места, чем обычные; последнее также является большим преимуществом, так как образование пара, отнесенное к определенной поверхности нагрева, значительно больше, примерно в 3,3 раза, чем в других котлах. Можно было думать, что нагревающие трубы должны скоро изнашиваться, но оказалось, что они совсем не страдают, так как на них не осаждается накипи; она, конечно, осаждается, но отпадает вниз, когда слой становится толще 0,3 миллиметра.

Практическое применение поверхностного сжигания встретило большие затруднения. Д-р Эссих (Essich), чтобы помочь делу, предпринял обширное исследование и ввел существенные усовершенствования. Вместо газа ввели, в качестве топлива, минеральное масло. Много таких печей было поставлено в 1914 году для немецкого войска. Вообще говоря, благодаря введению поверхностного сжигания, тепловая техника сделала большой шаг вперед.

Поверхностное сгорание происходит также на каменном угле, содержащем колчедан, но не обыкновенный, кристаллизующийся в кубах, принадлежащий к правильной системе, а тот, кристаллы которого принадлежат к ромбической системе. Первый быстро выветривается на воздухе, окисляясь при этом, вслед-

ствие чего может произойти настолько сильное разогревание, что каменный уголь загорается сам[1]).

Дыхание есть также окислительный процесс—процесс, имеющий столь большое значение в живой природе. Еще Пристлей сделал важное открытие (см. стр. 36), что животные при дыхании поглощают кислород и выдыхают углекислый газ, а также пары воды. Можно рассматривать дыхание, как медленно протекающее горение, при котором вещества крови, содержа-

---

[1]) Очень важным усовершенствованием в области тепловой техники явилось во второй половине прошлого столетия применение так назыв. «генераторного» и «водяного» газов. Вместо того, чтобы непосредственно использовать тепло от сжигаемого топлива, накаленный уголь в особых генераторах приводится в соприкосновение с образовавшимся при горении углекислым газом или водяным паром. В первом случае углекислый газ частью переходит в горючую газообразную окись углерода ($C + CO_2 = 2CO$), во втором—в смесь водорода с окисью углерода ($C + H_2O = CO + H_2$). Получаемые газы по трубам могут быть проведены к месту потребления и сожжены очень полно без копоти, дыма и золы, не требуя избытка воздуха. Это дает возможность получить более высокую температуру, чем от непосредственного сгорания, особенно мало теплотворных сортов топлива. Понятно, что общий запас тепла предрешен применяемым топливом, но при посредстве генераторного или водяного газа выделяющееся тепло может быть использовано более интенсивно, экономно и рационально. Процесс этот был введен в технику трудами главным образом Эбельмена (Франция) и Сименса (Германия).

Н. Ш.

щие углерод и водород, окисляются вдыхаемым кислородом в углекислый газ и воду и в таком виде выдыхаются. Благодаря этому сгоранию веществ в животном организме образуется необходимое ему тепло. Растения также дышат, когда находятся в темноте. Но земные части их, находясь на свету, осуществляют противоположный процесс, как показал это Пристлей. Они поглощают углекислый газ из воздуха и превращают его в присутствии воды в углеводы (соединения углерода с водородом и кислородом), тогда как кислород выдыхается. Если сложить в кучу отрезанные зеленые части растений, то жизненные процессы, и в том числе дыхание, продолжаются некоторое время, а именно до тех пор, пока содержание воды не упало ниже 40%. Вследствие этого выделяется тепло, и если оно не успевает отводиться, то температура значительно поднимается, масса частично обугливается и иногда даже загорается. В этом процессе, как установлено, принимают участие также и некоторые микроорганизмы.

Образование углекислоты при сгорании употребительнейших наших горючих веществ, например, светильного газа, а также при дыхании, может быть легко доказано, если пропускать продукты сгорания или выдыхаемый воздух через раствор едкого барита или гашеной извести в воде. Едкая известь и барит связывают углекислоту и образуют при этом углекислый кальций или барит, — оба очень мало ра-

створимы в воде и потому выпадают в виде белых осадков.

Едкая известь и барит представляют собой, как говорят, «реактивы» на угольную кислоту; с их помощью можно доказать присутствие весьма малых количеств углекислого газа. Тот факт, что при дыхании выделяются пары воды, можно легко обнаружить благодаря налету, образующемуся на любом холодном предмете, если на него подышать.

Получающаяся при дыхании теплота поддерживает тело животного при более высокой температуре, чем температура окружающей среды, и обусловливает испарение воды поверхностью тела. Регулируя, с одной стороны, сжигание введенных в организм, в качестве горючего материала, питательных веществ, а с другой стороны, испарение воды, тело теплокровных животных поддерживает в себе почти постоянную температуру.

В природе протекают многие процессы медленного окисления. Самый важный из них—процесс гниения мертвых организмов, который совершается при содействии бактерий. Вычислено, что растения поглощают ежегодно 1/37 часть содержащегося в воздухе углекислого газа; если он не поступал бы в воздух снова вследствие процессов горения и гниения—к числу их можно отнести также разложение пищи в животном организме, — то в такой короткий промежуток времени, как 37 лет, весь запас его был бы исчерпан. Сжигание ископаемых горючих материалов — камен-

ного угля, бурых углей, торфа и нефти — вводит в воздух только 1/11 часть указанного выше количества, что далеко не достаточно для пополнения поглощаемого растениями углекислого газа. Довольно значительное количество углекислоты находится в морской воде; оно постепенно могло бы быть выделено в воздух, если бы содержание в нем слишком понизилось. Но даже и с этим запасом количества углекислого газа не хватило бы для покрытия потребности растений более, чем на несколько столетий. Таким образом, гниение и сгорание отмерших организмов имеет большое значение для сохранения равновесия природы в этом отношении.

Другой окислительный процесс происходит при выветривании. Мы видели выше, что выветривание серного колчедана может пойти настолько энергично что выделяющееся при этом тепло, оказывается, способно зажечь каменный уголь. Обыкновенно же выветривание протекает настолько медленно, что подъем температуры остается незаметным. То же наблюдается при окислении соединений железа. Эти последние образуют две степени окисления. Аналогичный случай мы уже видели для углерода, который соединяется с кислородом в двух соотношениях, образуя окись углерода CO и двуокись (углекислый газ) CO_2. При переходе первой во вторую потребляется кислород, и то же имеет место, когда низшая степень окисления железа (так наз. соединение закиси же-

леза FeO) переходит в высшую (так наз. соединение окиси железа Fe_2O_3), при чем присоединяется кислород. Это окисление протекает настолько медленно, что нельзя наблюдать ни пламени, ни даже заметного выделения тепла.

Таким же образом окисляется металлическое железо в присутствии кислорода и влаги. Образующийся при этом продукт есть железная ржавчина (окалина), которая представляет собой соединение окиси железа с водой и называется гидро-окисью (водной окисью) железа. При высокой температуре она отдает воду и превращается в (безводную) окись железа. Железные предметы, соприкасающиеся с воздухом и влагой, должны поэтому быть покрыты защитным слоем, чтобы предохранить их от разрушения. Обыкновенно для этого применяют лак и краску, а также какой-нибудь металл, напр., олово или чаще цинк. Покрытое цинком железо называют оцинкованным или гальванизированным. Во всяком случае окисление железа совершается так медленно, что о каком-нибудь воспламенении не может быть и речи.

Процесс противоположный окислению называется в о с с т а н о в л е н и е м. Если от окиси железа отнимают кислород, превращая его обратно в металлическое железо, то говорят: железо восстановляется из своего окисла. Это можно осуществить приводя окисел в соприкосновение с каким-нибудь телом, имеющим большое сродство с кислородом. Можно, например,

сильно нагреть окись железа в токе водорода; тогда соединением этого последнего с кислородом окисла образуется вода, которая улетает в виде пара, и остается металлическое железо. Самым употребительным восстановительным средством является уголь. Железо и получают именно таким путем, что руды, содержащие окислы железа, смешивают с углем и сильно накаливают в печах[1]). Еще более сильными восстановительными свойствами обладает металл алюминий. Д-р Гольдшмидт (Goldschmidt) положил это в основу технического метода—*алюминотермии*—для восстановления металлов из их окислов; со времени его изобретения, в 1897 году, этот метод достиг широкого применения. Для этого зажигают смесь мелко истолченного окисла металла с порошком алюминия. Достаточно нагреть массу сильно в одной точке, чтобы вызвать процесс. Точно так же, как обыкновенно зажигают спичкой, в данном случае применяется запал, который, вследствие своей круглой формы, называется зажигательным шариком; его помещают близко к середине всей массы, и такое расположение запала является самым важным моментом метода Гольдшмидта. Еще Сант Клэр де Вилль (Sainte Claire Deville) и Вёлер (Wöhler) пытались применить алюминий в качестве восстановительного средства, но это им не удалось. Запалы

[1]) Так называемых „доменных". *Н. Ш.*

состоят из смеси порошка алюминия с перекисью бария, которая соответствует бертолетовой соли в спичечных головках, и соединены с кусочком ленты магния, которая легко зажигается (магний, как известно, применяется также для «вспышек» при вечернем фотографировании). Если реакционная масса состоит, например, из алюминия и окиси хрома в правильных соотношениях, то при зажигании запалом алюминий отнимает от окиси хрома кислород и сам окисляется в окись, так наз. глинозем,—тогда как металлический хром выделяется в свободном виде. При высокой температуре глинозем сплавляется в шлакообразную массу, называемую «корубином», которая ценнее природного глинозема, и, вследствие своей твердости, применяется для шлифовки, например, для точильных брусков. Хром употребляется для прибавки к стали. Эта хромовая сталь очень тверда и часто оказывается полезной на практике. По методу Гольдшмидта были получены в сплошных массах многие ценные металлы, например, хром, кобальт, марганец, молибден, никкель и вольфрам. Некоторые из этих металлов, например, хром и марганец, не могли прежде получаться свободными от углерода, что в значительной степени мешало их применению. Другие важные для металлургии вещества,—титан, кремний и бор, получаются обыкновенно при помощи алюминотермии в виде сплавов, большею частью с железом или медью.

Другим применением этого метода является сваривание железных и стальных предметов. Если хотят, например, сварить два железнодорожных рельса или починить их на месте, то сдвигают оба конца, которые должны быть сварены, и обкладывают их выложенной корубином жестяной формой. На форму ставят тигель, наполненный смесью окиси железа и алюминия—оба в порошке — и имеющий внизу отверстие для стока; затем вносят запал и зажигают смесь, которая называется *термитом.* Расплавленная масса стекает в форму; тяжелое жидкое железо заполняет трещину и окружает ее; расширяющиеся от высокой температуры рельсы прижимают оба свои конца друг к другу, а легкий расплавленный корубин покрывает сверху место сварки. Когда все остыло, сваренное место зачищается.

Этим методом можно исправлять на месте поломки и других предметов, например, велосипедов или осей пропеллеров, и нет надобности доставлять их в мастерские. Таким же образом можно исправлять газо- и водопроводные трубы.

В химии окислительные и восстановительные процессы играют особенно существенную роль. Самым важным окислителем является кислород воздуха. Получаемый из жидкого воздуха чистый кислород действует энергичнее, чем разбавленный в самом воздухе. Еще энергичнее окисляет озон, который можно рассматривать, как уплотненный кислород. Он приме-

няется в качестве белящего и очищающего средства. Все вещества, легко отдающие свой кислород, могут служить для целей окисления. Сюда относится азотная кислота и ее соли, напр., обыкновенная селитра, которая применяется для получения пороха. Сюда же относится бертолетовая соль (хлорноватокислый калий) и перекись водорода, которая применяется в растворах, тогда как указанные выше соли употребляются в сухом виде при высокой температуре. Часто пользуются также перекисью марганца, как в присутствии растворов, например, в элементах Лекланше, так и при высоких температурах; применяется также марганцовокислый калий в растворах и перекись бария, как при низкой, так и при высокой температуре. Хромовая кислота, обычно в смеси с серной кислотой, действует очень энергично и часто находит себе применение. Перекись водорода, озон и марганцовокислый калий применяются в медицине для уничтожения дурно пахнущих веществ и бактерий (дезинфекция).

К окислительным веществам близко стоят хлорирующие вещества. Водород горит пламенем в хлоре, как и в кислороде. При этом образуется хлороводород, тогда как при сгорании в кислороде или в воздухе получается вода. Светильный газ также горит в хлоре красноватым, сильно коптящим пламенем. Тонкие листочки меди и олова (станиоль) загораются при внесении их в хлор, разбрасывая при этом искры, и превращаются в хлористую медь и хлорное олово. Если

внести накаленную железную проволоку в хлор, то она сгорает в краснобурый порошок хлорного железа. Хлорноватистокислые соли (белильные соли), образующиеся при пропускании хлора в раствор щелочи, например, едкого калия, могут действовать окислительно и хлорирующе. Они применяются в качестве белящих и дезинфицирующих средств. Самая известная из них — белильная известь. С углекислотой из воздуха и с другими слабыми кислотами она образует хлорноватистую кислоту—$HOCl$,—которая распадается на кислород и хлороводород—HCl—и действует, как сильный окислитель. С избытком хлороводорода она образует свободный хлор и воду. Сам хлор является также сильным белящим и дезинфицирующим средством. Белильная известь образуется при пропускании хлора над сухой гашеной известью; она представляет собой белый порошок с сильным запахом хлора и производится в больших количествах.

Отнятие хлора от соединений, его содержащих, можно также рассматривать, как восстановление. Его можно осуществить с помощью различных веществ, отнимающих кислород от окислов, т.-е. с помощью восстановителей. Самыми старыми из них являются действующие при высокой температуре—уголь и водород. Сильнее действуют металлы—магний, калий, алюминий. В растворах применяют растворенный в ртути натрий, так наз. *амальгаму;* кроме того, цинк и порошок железа.

Многие низшие степени окисления химических веществ, напр., сернистая, фосфорноватистая, щавелевая кислота, гидроксиламин, альдегид, соли закиси железа, часто применяются в качестве восстановителей, точно так же как сероводород и хлористое олово (в щелочном растворе). Технически очень важный метод восстановления основан, по Сабатье (Sabatier), на применении в качестве катализаторов тонко распыленного никкеля или других металлов, при пропускании тока водорода; при этом жидкие масла, напр., оливковое масло, затвердевают, переходя в твердые, более ценные жиры, например, в стеариновую кислоту, что связано с присоединением водорода к данному веществу. Этот метод «гидрирования», т.-е. соединения веществ с водородом, имеет громадное значение в технике, а также и в органической химии [1]).

Если пропускать электрический ток через раствор или расплавленную массу соли, то металлы выделяются на отрицательном полюсе, который имеет, следовательно, восстановительные свойства, тогда как кислород или хлор идут к положительному полюсу, действующему окислительно. Это имеет большое научное и техническое значение. Можно рассматривать отрицательный полюс как сильный восстановитель, положительный—как окислитель. Эти свойства возрастают

---

[1]) Очень много работ, относящихся к этой области, принадлежит проф. Н. Д. Зелинскому (Москва). *Н. Ш.*

с увеличением электромоторной силы, т.-е. разницы потенциалов между полюсами. Пользуясь этим методом выделяют водород из воды, алюминий из боксита, магний из карналита (двойная соль—$KMgCl_3$, встречающаяся в стассфуртских калийных отложениях и состоящая из хлористого калия и магния), натрий—из поваренной соли. Эти вещества—сильные восстановители. Этим же методом получают хлор из поваренной соли, кислород—из воды, бертолетовую соль—из хлористого калия. Из раствора поваренной соли в воде получают электролизом—хлорноватистокислую соль, применяемую для беления (белильная соль, см. выше). Так же получают сильные окислители: перекись марганца, надсернокислые и хромовокислые соли. Вообще электрический ток стал нашим излюбленным и имеющим громадное значение методом окисления и восстановления.

Глава IV.

Орудия. Металлы.

Огонь,—первое химическое средство в руках человечества,—по подсчету Осборна (Osborn) был известен уже 60000 лет тому назад. В знаменитых пещерных находках того времени около Крапины в Кроации Крамбергер-Горгианович (Kramberger Gorgianovic) нашел слой, содержащий остатки костров с разбитыми человеческими костями,—несомненно, следы пиршества людоедов. Еще гораздо раньше люди, повидимому, пользовались механическими орудиями. Дарвин (Darwin) рассказывает об обезьяне в зоологическом саду, которая разбивала орехи камнем и прятала его старательно под соломой в своей клетке. Это было уже орудие, и древнейшие люди, подобно человекообразным обезьянам, несомненно, пользовались орудиями, предоставляемыми им самой природой. Более высокий разум человека, отличающий его от нижестоящих животных, обнаруживается в том, что он превращает предоставляе-

мый ему природой материал в орудия. В кремне, образующем при раскалывании куски с острыми краями, он нашел такой материал, который он мог применить в качестве ножей, пил и буравов. Отсюда начинается палеолитическая эра, — первая ее эпоха, которая по имени маленького городка Шелль в департаменте Сены и Марны близ Парижа получила название эпохи Шелля. Шелль—место резиденции королей Меровингов—известен также находками остатков доисторических эпох. Около этого места найдено большое число острых кремней и много костей вымерших животных, на которых видны следы обработки рукой человека. Они по Осборну относятся ко времени, которое отстоит от нашего на 75000 или 100000 лет и приходится между двумя ледниковыми периодами, когда потребность в огне, в виду господствовавшего тепла, не была так велика, как в эпоху Крапины.

Итак, механические орудия употреблялись раньше, чем огонь.

Кремень с его острыми краями очень удобен для орудий. Его считали прежде за т. н. аморфное, т.-е. некристаллическое вещество. Аморфные тела, в том числе общеизвестное стекло, отличаются, как и кремни, раковистым изломом, благодаря которому ребра их обломков бывают острыми. Поэтому легко порезаться стеклянными осколками, тогда как обломки крупно кристаллического гранита совершенно безо-

бидны. В те давние времена часто пользовались также и обсидианом, — вулканическим стеклом, — особенно для приготовления режущих орудий; поэтому-то евреи и употребляют при обрядах обсидиановые ножи, именно вследствие их древности. Кремень обладает также необходимой для орудия крепостью и находится в больших количествах в меловых отложениях Западной Европы. Месторождения кремня были в седой древности, несомненно, тем же, что для нас представляют рудные месторождения, и так как они находятся в северной Франции (Гранд Пресиньи), в Англии (Циссбэри) и в Бельгии (Спьенн), то эти местности сделались культурными центрами того времени. В Швеции находятся также «кремневые копи», например, на меловых ломках около Кварнби близ Мальмö. Медленно развивалась культура в палеолитические века, продолжавшиеся около 90000 лет. Орудия становились все более и более совершенными и приспособленными к их целям. Начали пользоваться также костями животных и рогом для таких мелких орудий, как крючки для удочек, иглы, пряжки и т. д. Наконец, настало неолитическое время, когда начали шлифовать каменные орудия, чтобы усовершенствовать их в применении и улучшить их внешний вид. Эта эпоха началась приблизительно 7000 лет тому назад.

Первыми металлами, которые узнал человек, были, конечно, те, которые в природе находятся в самородном состоянии. Сюда относится золото, серебро

и медь, из которых последняя в больших количествах встречается на Верхнем Озере в Северной Америке, а также и железо, попадающееся, хотя и редко, в метеоритах и находимое в массивных глыбах в Гренландии, откуда Норденшильд (Nordenskiöld) привез т. н. метеорит из Овифана, находящийся теперь в Государственном Шведском Естественноисторическом музее. Своим блеском и своим весом эти металлы, конечно, обратили на себя внимание. Человек нашел в них в высшей степени ценное свойство— ковкость. Обработка молотком позволяет придавать им форму, например, вид клинка, который не столь ломок, как сделанный из кремня. И вот гренландцы, воспользовавшись находимыми у них кусками железа, начали делать из них режущие орудия — ножи и проч. Несомненно, что они стали делать их много раньше, чем к ним было ввезено железо из Норвегии. Самородные металлы, особенно самородное железо, находятся очень редко, и потому каменные орудия сохранили свою высокую ценность, пока не научились обрабатывать руды и добывать из них металлы в достаточном количестве. Только тогда окончился каменный век.

Легче всего было добыть металл, и особенно медь, когда она включена в каменную породу. Надо только расколоть и измельчить последнюю и сплавить добытые отмучиванием зерна металла. Окись меди и ее соединение с углекислотой также представляют со-

бой руды, из которых очень легко добыть медь при плавлении с углем. Они встречаются в Англии, Канаде, Чили, Австралии, на Урале и в Сибири. Наконец, научились обрабатывать обыкновенные медные руды, содержащие серу. Медь предпочитали железу, конечно, потому, что она более легкоплавка и более ковка. Еще легче, чем медь, добывается олово из его руды, называемой касситеритом или оловянным камнем (окись олова) и встречающейся в Германии, Англии, Австралии и в большом количестве на острове Банке. Несомненно, что мягкость этого металла делала его неудобным для производства режущих орудий, но скоро, вероятно, открыли, что небольшая прибавка его к меди делает ее более твердой и потому более подходящей для орудий. Таким образом, была открыта бронза, — этот превосходный металл, давший название эпохе, начавшейся в Греции около 5000 лет тому назад.

Наконец, железо вытеснило бронзу. Железные руды встречаются в природе гораздо чаще медных и некоторые из них обрабатываются легко, например, окисные соединения железа. Сначала железо получалось в Африке примитивным способом, которым и до сих пор пользуются негры. Постепенно же были открыты более совершенные методы добывания железа, которое с полным правом можно назвать царем металлов. Железо последовало за бронзой в классических странах после, примерно, восемьсотлетнего

господства последней. В Скандинавии бронзовый век окончился около 500 лет до начала нашего летоисчисления. Железная промышленность была сильно развита в Индии. Последнее доказывает хотя бы железная колонна в Китубе близ Дели, имеющая 7,4 метра в вышину и весящая 6,5 тонн; она относится к 5 веку.

Железо особенно характеризуется прекрасными качествами своих сплавов. Самый простой из них, известный так же давно, как и само железо, содержит небольшое количество углерода. При содержании менее 0,45% получается т. н. мягкое железо, так как оно при быстром охлаждении совсем не закаливается. Зато оно очень ковко. Более твердое железо называется сталью. Наибольшая твердость отвечает содержанию 0,9% углерода. Сталь можно ковать при высокой температуре. Когда содержание углерода превышает 2%, то ковкость исчезает, и такое железо носит название чугуна.

Техника переработки железа в высокой степени развита в Германии. Из числа 48 исследователей в этой области, которых за время с 1600 года до средины прошлого столетия перечисляет выдающийся специалист сэр Роберт Гадфильд (sir Rober Hadfield), находим 7 немцев: Георг Агрикола (Georg Agricola)—создатель металлургии, Лазарь Эркер (Lazarus Ercker), Иоганн Рудольф Глаубер (Iohann Rudolf Glauber), Иоганн Андрей

Крамер (Iohann Andreas Kramer), Мартин Клапрот (Martin Klaproth), Иеремия Бенжамин Рихтор (Ieremias Benjamin Richter) и Фридрих Вёлер (Fridrich Wöhler). Швеция в XVIII веке производила больше железа, чем какая-либо другая страна. Ее скоро превзошла Англия, уступившая потом свое первое место Германии, которую в свою очередь опередили Соед. Штаты Северной Америки. Часто говорят, что наиболее могущественна та страна, которая производит наибольшее количество железа. Если этого нельзя понимать буквально, то все-таки можно сказать, что это утверждение близко к истине. Производство железа в 1907 году достигло следующих цифр, выраженных в миллионах тонн:

Соедин. Штаты .	26,2	Россия	2,8
Германия	13,0	Бельгия	1,4
Англия	10,0	Австрия	1,4
Франция . . .	3,6	Швеция	0,6

Как изменились соотношения позже и какое влияние оказала война, видно из следующей таблицы:

	1907	1910	1913	1916	1920
Соедин. Штаты .	26,2	27,3	31,0	39,5	38,5
Германия	13,0	14,8	19,3	13,0	6,2
Англия	10,0	—	10,7	9,0	7,8

Тогда как на долю Соединенных Штатов в 1913 г. приходилась 46,3% всего производства пяти стран, стоящих на первом месте, а именно: Соединенные

Штаты, Англия, Франция, Германия и Бельгия, в 1920 г. эта цифра повысилась до 66,8%. Причина этого кроется, в понижении производства в Европе, которое в 1920 г. упало на 13,2 миллионов тонн против 1913 г.

Мировое производство железа в 1500 году было приблизительно равно 0,05, в 1600—0,08, в 1700—0,1 в 1750—0,2 миллионов тонн. В 1800 году оно возросло до 0,8, в 1825 г.—до 2,0, в 1850—до 4,8 в 1870—до 11,6, в 1890—до 27,9, в 1900—до 41,2, в 1907—до 61,0 и в 1912--до 72,0 миллионов тонн. Рост шел неслыханно быстро, и возникли опасения, что железные руды будут скоро исчерпаны. На одиннадцатом Международном Конгрессе в Стокгольме в 1910 году шла об этом речь и профессор Сьегрен (Sjögren) сделал обзор посвященных этому вопросу исследований. Он пришел к выводу, что известные нам пригодные для переработки железные руды содержат 10.000 миллионов тонн железа.

При современном потреблении этого количества может хватить только на 140 лет. Но так как потребление сильно возрастает, надо еще сократить этот срок и он едва ли превысит 100 лет. Известны, однако, не все руды, и большинство из них, вероятно, еще не открыты. Исходя из оснований, которых мы здесь приводить не будем, Сьегрен вычисляет, что лучше других исследованные страны, а именно Европа (за исключением некоторых Балканских областей), Соединенные Штаты и Япония обладают, кроме извест-

ных месторождений железа, вероятным запасом, приблизительно в 7 раз большим. Если в других малоизученных странах железные руды встречаются также часто, то, весьма вероятно, что весь мировой запас на земле выражается цифрой в 425.000 миллионов тонн [1]). Это вычисление, однако, очень недостоверно и надо сказать, что вопрос о мировом снабжении железом внушает такую же заботу, как мировое снабжение углем. Поэтому много говорят о том, что человечество скоро

[1]) Железные руды в России имеются на Урале, в южной, в центральной и в северной России, кроме того, в некоторых местностях Сибири. Особенно замечательно месторождение на горах Благодати (Средний Урал), Высокой и Магнитной. Руда очень высокого качества содержит магнитный железняк (окисел железа) с 60 и даже более %-ми железа. Месторождения южной России (Донецкий бассейн) ценны тем, что залегают в ближайшем соседстве с каменным углем, дающим необходимый материал для выплавки железа. Руды эти состоят из бурых железняков и по разведкам только поверхностных слоев могут дать свыше 10 миллиардов пудов чугуна. В центральной России до последнего времени известны были также бурые железняки, но в последнее время путем наблюдения магнитной аномалии и непосредственным бурением доказано присутствие в Курской губернии очень ценных руд с высоким содержанием железа. К сожалению, они залегают на большой глубине и в местности, удаленной от запасов угля, необходимого для выплавки металла. Общее количество выплавленного в России чугуна равнялось в 1922 г. 10.428.000 пуд., в 1923 г. 18.360.000 пуд. Железа было выплавлено в 1922 г. 19.366.000 п., в 1923 г. 36.009.000 пудов. *Н. Ш.*

от эпохи тяжелых металлов должно будет перейти к эпохе легких металлов. Легкие металлы и прежде всего алюминий и его сплавы займут место тяжелых металлов, особенно железа с его сплавами.

Из вышесказанного следует, что человечество в сравнительно недалеком будущем должно будет довольствоваться более бедными и менее ценными железными рудами, чем теперь. Такою бедной железом рудой является в Европе встречающаяся в Лотарингии и Люксембурге т. н. «минетка». Без сомнения, мысль о завоеваниях в этой области играла роль в жестокой, только-что окончившейся войне. Говорят также, и не без основания, что «железный голод» был первой причиной марокккского кризиса, который в 1904 г. угрожал мировой войной. Громадные залежи бедных железом руд (магнетит и красный железняк) находятся в Соединенных Штатах, в Бразилии, в средней и южной Африке и в Индии. В тропиках очень распространены латеритовые руды [1]).

Нахождение богатых руд с содержанием железа более 60% очень ограничено. Насколько можно учесть, запасы их доходят до 850 миллионов тонн, но есть основания предполагать, что новые исследования поведут к увеличению числа местонахождений этого ценного материала, цена которого благодаря недостатку в скором времени, конечно, сильно воз-

[1]) Они содержат окись железа и глинозем. *Н. Ш.*

растет. Швеция имеет громадное преимущество, обладая $^2/_3$ этого богатства, поскольку оно известно. Большая часть его находится в месторождениях Лапландской области.

Мечта алхимиков о превращении металлов возникла из наблюдений над тем, что металлы при действии посторонних веществ приобретают новые свойства. Эти изменения вызываются соединениями металлов даже с небольшими количествами посторонних веществ. Прежде всего обратили на себя внимание алхимиков изменения цвета. Они, как мы видели выше, заметили, что красная медь, соединяясь с сравнительно малыми количествами цинка, становится золотисто-желтою, — образуется латунь; от малых количеств мышьяка она делается серебристо-белой; они считали это облагораживанием меди. Мы теперь гораздо более заботимся о других свойствах металлов, как-то: ковкость, способность к отливке, растяжимость, твердость, упругость, прочность, электрическая проводимость и магнитные свойства. Ценность бронзы зависит от ее качеств при отливке и от ее твердости— свойств, сообщаемых мягкой меди, благодаря относительно небольшой прибавке олова. Иногда, напротив, такие небольшие примеси могут быть очень вредными. Небольшая примесь фосфора делает железо ломким на холоду, т.-е. ломким от удара или толчка при обыкновенной температуре. Небольшое содержание серы делает железо ломким при накаливании, т.-е.

оно ломается при ковке или вальцовке в красно-калильном жару. Это последнее вредное действие может быть устранено прибавлением марганца. Высокая цена шведских сортов железа и стали в 18 столетии зависела от малого содержания фосфора в разрабатываемых рудах и от употребления для выплавки древесного угля с очень незначительным содержанием серы, благодаря чему получалось прекрасное, очень ценное железо, тогда как применявшийся в других странах каменный уголь вредил железу своим содержанием серы. Напрасно старались французские металлурги, в числе их знаменитый физик Реомюр (Réaumur), помочь этому затруднению во французской железоделательной промышленности. Другие страны должны были пользоваться шведским железом при производстве тонких изделий. Теперь эти трудности устранены и счастливые времена шведской железной промышленности миновали. Однако, шведское железо сохраняет еще свое значение для самых тонких железных изделий.

Выходящее непосредственно из доменных печей железо представляет собой чугун, с содержанием от 2,7 до 4% углерода. Оно содержит также 2—3% кремния, который понижает растворимость углерода в железе. Это является причиной того, что при застывании расплавленного чугуна часть углерода выделяется в виде мелких графитовых зерен. Благодаря этому получается серый чугун. Марганец дает обрат-

ную картину. При малом содержании кремния или в присутствии марганца образуется т. н. белый чугун, который и при остывании удерживает в растворе свой углерод. Этот чугун очень тверд и в противоположность серому с трудом подается обработке напильником. Он также труднее плавится и потому менее удобен для отливки. Кроме указанных примесей, чугун содержит фосфор и серу, которые заметно не влияют на его хорошие свойства и даже в некоторых отношениях действуют благоприятно.

Если надо получить сталь или ковкое железо из чугуна, то необходимо для этого понизить содержание в нем углерода. Этого достигают так наз. «фришеванием», при котором сгорают марганец, углерод и кремний [1]). Если, кроме того, надо удалить фосфор и серу, то следует позаботиться о щелочности шлака, т.-е. он должен содержать мало кремневой кислоты, но зато больше извести или окиси железа. При «бессемеровании» конвертер, в котором производится фришевание, обкладывается слоем извести. Образующиеся, благодаря этому, щелочные шлаки связывают получающуюся при окислении фосфорную и серную кислоту. Но так как значительные примеси серы удаляются с большим трудом, то уже в доменной печи

[1]) Под фришеванием разумеют частичное окисление при помощи вдувания воздуха в расплавленную массу. Того же результата достигали прежде помешиванием массы («пудлингование») *Н. Ш.*

поддерживают щелочность шлаков и температуру повышают, чтобы уже там выделилась большая часть серы. Ввиду того, что фосфорная кислота имеет большое значение для питания растений, то шлаки, ее содержащие, применяются в качестве очень ценного удобрения.

Если вести фришевание только до известного предела, то можно сохранить в железе столько углерода, сколько его должно содержаться в стали. С другой стороны, можно получить сталь, прибавляя к ковкому железу нужное количество углерода [1]).

Нам остается еще сказать о сплавах железа. Сплав железа с кремнием, так назыв. ферросилиций, применяется, как прибавка к чугуну, чтобы получить из него хорошие сорта для отливки. Кремний удаляет последние следы газообразных окислов (окись углерода), которые могут образовать пузыри при литье. Хорошая сталь для режущих инструментов содержит 1,28% кремния, 1,2% углерода и 0,91% марганца. Меньшее содержание кремния считается благоприятным для лучших литых изделий и рекомендуется обыкновенно для стали, идущей на отливку пушек. Пушечное литье Круппа, напр., содержит всего 0,25—0,40% кремния.

---

[1]) В последнее время для переработки чугуна громадное значение приобрели Сименс-Мартеновские печи; в них углерод и другие примеси железа окисляются и шлакуются путем сплавления чугуна с железными отбросами, содержащими окислы железа, которые при этом восстановляются *Н. Ш.*

Виттенстрэм (Wittenström) рекомендовал прибавку алюминия, вместо кремния, для литья. Слишком большая прибавка кремния и особенно алюминия вредна и ее следует избегать. В связи с своими обширными исследованиями сплавов железа Гадфильд (Hadfield) послал различные пробы, содержавшие алюминий и кремний проф. Барретту (Barrett), который исследовал совместно с Броуном (Brown) их электрические и магнитные свойства. Было найдено, что железо с содержанием алюминия в 2,25% обладает наименьшим гистерезом [1]) из всех сортов железа; его гистерез составлял лишь $^2/_3$ от гистереза лучшего шведского мягкого железа. Так как гистерез вызывает потери в электрических машинах, особенно в трансформаторах, то употребление такого сплава для постройки этих машин дает большую экономию. Преимущество этого сплава значительно увеличивается еще благодаря его очень большому электрическому сопротивлению, которое препятствует возникновению так наз. токов Фуко, вызывающих потерю энергии.

Равным образом и его высокая магнитная проницаемость, превышающая таковую же у мягкого железа, позволяет применение в электромагнитах меньших железных ядер, чем они должны делаться из мягкого железа. Не так хороши, но в том же роде—свойства сплава железа с 2,5% кремния, и поэтому оба эти сплава—сначала

---

[1]) Задержка при размагничивании. *Н. Ш.*

в Соединенных Штатах Америки--нашли себе широкое применение при постройке электрических машин.

Содержание мышьяка так же вредно для железа, как и содержание фосфора.

Особенно ценна марганцовая сталь. В 1773 г. Ринман (Rinman) нашел, что прибавление марганца уничтожает магнитные свойства стали. Марганцовую сталь с малым содержанием марганца выпустил в продажу впервые Гендерсон (Henderson) в Глазго в 1876 году. Почти в то же время француз Брюстлейн (Brustlein) исследовал марганцовые стали с высоким содержанием и нашел у них замечательные свойства. Они оказались настолько твердыми, что он счел их неспособными к механической обработке и не придал им практического значения. Однако, Гадфильд показал, что наибольшая твердость отвечает содержанию в 5—6% марганца. Если увеличивать содержание дальше, то твердость падает, пока она не дойдет до минумума, а затем снова возрастает, не достигая, однако, при 22% той степени, как при 5%; наивысшими качествами обладает сталь с высоким содержанием марганца в 12%. Тот факт, что эта сталь не имеет магнитных свойств, объясняется следующим характерным обстоятельством.

При белом калении ни сталь, ни железо почти не магнитны. При охлаждении они произвольно накаливаются приблизительно при 760°. Это явление указывает на химическое превращение в самом железе,

при котором оно приобретает сильные магнитные свойства. Подобного рода явление не имеет места в марганцовой стали,—в ней железо остается, следовательно, в том же немагнитном состоянии, как и при белом калении. Но и электрическая проводимость этой стали очень мала: она в 8 раз меньше, чем у обыкновенной стали, и в 50 раз меньше, чем у меди.

Для дальнейшего уяснения этих особенностей марганцовой стали, которые, как мы увидим ниже, наблюдаются также у некоторых никкелевых сталей, надо вкратце упомянуть о превращениях железа при его охлаждении. Чистое железо плавится при 1520°. Если исходить из отвердевшего железа, близкого к точке плавления, то при 1420° наблюдается превращение, которое обнаруживается замедлением остывания, как это показал Т а м м а н н (Tamman), а также изменением магнитных свойств; последнее доказано опытами К ю р и (Curie), Р ю е р а (Ruer) и Ш ю ц а (Schüz). При дальнейшем понижении температуры наступают еще два превращения, сообразно изменениям свойств железа: одно—при 898°, другое — при 767°. Если опять нагреть железо, то превращения эти при 767° и 910° протекают в обратном нанаправлении и наступает прежнее состояние. Превращения при 767° называют обратимыми, при 898° и 910° необратимыми, так как они происходят при различной температуре в зависимости от того, падает она или подымается. Если теперь ввести углерод в

железо, то при несколько более низкой температуре обнаруживается новая точка превращения («точка перехода»), и вместе с тем две других точки начинают сближаться, так что при содержании 0,4% углерода они совпадают при 767°. Ниже этой температуры железо имеет магнитные свойства, выше их— нет. Если содержание углерода увеличивается до 0,8%, то все три точки совпадают в одну, лежащую при 650°. Если, кроме того, еще присутствует марганец или никкель, то эта температура перехода понижается, и процесс становится в сильной степени необратимым, так что сплавы с содержанием в 12% марганца или 25% никкеля остаются почти немагнитными, даже будучи охлаждены до обыкновенной температуры.

Закалка (в воде) действует на марганцовую сталь совершенно иначе, чем на обыкновенную, которую она делает более хрупкой. А именно, растяжимость марганцовой стали при закалке возрастает от 30—40% до 40—50%. Прибавление никкеля к этой стали еще более повышает это число до 60—70%. Этим достигается высокая сопротивляемость этой стали против разрыва при ударах, а, с другой стороны, ее большая твердость сообщает ей также значительную сопротивляемость изнашиванию. Все эти свойства вызвали широкое применение этой стали для постройки машинных частей, требующих особой прочности; ее употребляют также для железнодорожных рельс на особенно перегруженных участках.

Сплавы железа с никкелем имеют также замечательные и очень ценные свойства. Первые такие сплавы были получены еще в 1882 году Стодартом (Stodart) и Фарадеем. С 1885 года они получались во Франции технически. В 1889 году Рэйлэй (Riley) указал на необычайно ценные механические свойства стали с содержанием до 49% никкеля. В том же году Гопкинсон (Hopkinson) нашел, что сталь с 25% никкеля, начиная с обыкновенной температуры до 700—800°, почти немагнитна и не обнаруживает произвольного накаливания при охлаждении до обыкновенной температуры. Если же охлаждать эту сталь далее, то при 0° она приобретает магнитные свойства, которые сильно выражены при 50°. При обратном нагревании сталь сохраняет это свойство до 580°, но потом она их теряет и приобретает при вторичном охлаждении только при комнатной температуре. Таким образом, эта сталь при обыкновенной температуре существует в двух модификациях—магнитной и немагнитной.

Присланная Гадфильдом проба стали с содержанием: 25% никкеля, 5% марганца, 0,6% углерода, остальное—железо имела по Баретту (Barett) и Броуну (Brown) наименьшую электрическую проводимость из всех исследованных до тех пор сплавов железа; она оказалась в 60 раз менее электропроводной, чем медь. Гопкинсон нашел электропроводность 25% никкелевой стали при 180° равной

19.200 единиц в магнитном состоянии и только 13.900 в немагнитном. Для сравнения укажем, что совершенно чистое железо по Бенедиксу (Benedicks) обладает проводимостью, равной 130.000 единиц, тогда как чугун дает число около 24.000 и обыкновенная сталь — около 30.000 единиц. Два последних числа сильно колеблются в зависимости от состава железа.

Электропроводность ртути равна 660.000 единиц при 18° С. По Бэргессу (Burgess) и Астону (Aston) электропроводность 34 %-ной никкелевой стали, отвечающей формуле Fe_2Ni, наименьшая — около 11.600. Этот сплав поэтому представляет собой, по-видимому, настоящее химическое соединение Fe_2Ni, что подтверждается магнитными и термическими свойствами этой стали, которые впервые исследованы Осмондом (Osmond) и Вейссом (Weiss), а потом Гертлером (Guertler) и Тамманном, а также плотностью, по исследованиям Шевенара (Chevenard), указывающим на образование единственного соединения Fe_2Ni. Прочность и упругость имеют максимум приблизительно при содержании в 18—20% никкеля, при чем первая, примерно, в 5,3 раза, а вторая — в 9 раз превышают те же свойства железа. Содержание углерода во всех этих случаях было 0,2%. В 1895 году Гильом (Guillaume) нашел, что коэффициент расширения приблизительно 30%-ной никкелевой стали очень мал, — в пределах 0°—38° он равен около $^1/_8$ коэффициента платины, имеющей

наименьший коэффициент расширения из всех металлов. Наименьшее расширение отвечает приблизительно содержанию в 34 % никкеля, т.-е. формуле Fe_2Ni; оно в 7 раз меньше, чем у платины. Прибавлением 1 % хрома Гильому удалось получить сплавы, которые при нагревании сокращаются: они содержали около 40 % никкеля. Это обстоятельство позволило приготовить проволоку и ленты, не изменяющие своей длины с температурою. Их употребляют, по предложению Иэдерина (Jäderin), для изготовления землемерных цепей, а также для часовых маятников.

Упругость металлов обыкновенно уменьшается с температурой. По Гильому никкелевая сталь обнаруживает противоположное явление в пределах необратимого превращения двух модификаций. Это зависит, вероятно, от медленно протекающего превращения. Отсюда получается возможность изготовлять пружины, не изменяющие в заметной степени своей упругости с температурой. Такие пружины применяются в точных хронометрах. Металл, не расширяющийся при повышении температуры, называется «инвар»'ом (сокращенное invariable—«неизменный»). Он содержит около 36 % никкеля, 0,5 % углерода и 0,5% марганца. При температуре ниже 200°С «инвар» медленно изменяется и потому при длительном слабом нагревании он «стареет». Он ковок, поддается вальцовке, обработке напильником, может быть вытянут в проволоку и хорошо принимает полировку.

«Инвар» мало изменяется от влажности и поэтому слабо ржавеет. Вследствие всех этих ценных свойств, он изготовляется в больших количествах. В области получения никкелевой стали особенно выдвинулось общество Коммэнтри-Фуршамбо. Оно поддержало Гильома в его исследованиях.

Никкелевая сталь с 0,8 % углерода и менее 5 % никкеля отличается высоким пределом упругости и большой прочностью. Она применяется для броневых пластин, орудий, толстых осей, автомобильных частей и тому подобных стальных изделий. При более высоком содержании никкеля — 5 — 15 % — упругость и прочность уменьшаются, тогда как твердость увеличивается. Сталь эта хорошо полируется и противостоит окислению. Она более упруга и прочна, чем обыкновенная сталь, и потому охотно применяется для различных целей.

При содержании выше 15% никкеля сталь выдерживает сильные деформации, не ломаясь. Такие стали применяются для машинных частей, выдерживающих сильные удары. К этому типу принадлежит «инвар» и такие металлы, которые характеризуются малым изменением объема с температурой и значительной упругостью. «Инвар» применяют, кроме производства измерительных шкал, вообще для инструментов, для которых важна неизменяемость длины, как-то: масштабы, хронометрические маятники и нагревательные трубы в трубчатых котлах.

Сплав с 40% никкеля имеет тот же коэффициент расширения, что и платина, и потому называется «платинитом». Он применяется, вместо дорогой платины, в лампах накаливания и для обойм линз в оптических приборах. Большое электрическое сопротивление 25% никкелевой стали и ее малый температурный коэффициент делают ее удобной для производства электрических сопротивлений (реостатов). Подводя итог, можно сказать, что никкелевые стали имеют очень большое значение как техническое, так и научное.

Прибавление хрома значительно повышает твердость стали, но уменьшает ее ковкость и способность к свариванию. Поэтому хромистую сталь применяют для снарядов, имеющих большую проникающую силу, для режущих инструментов и для таких изделий, которые подвержены сильному изнашиванию. Из нее делают также щиты для орудий, стальные шлемы и брони для военных судов. Эти стали имеют преимущество перед вольфрамовой сталью своей дешевизной и крепостью, но только в немногих случаях они могут конкурировать с марганцевой сталью.

Стали с 10% хрома ржавеют очень слабо. На заводах Круппа приготовили два сорта стали, обозначенные V. 1. M. и V. 2. A.; они обладают чрезвычайной стойкостью против химических воздействий. Они подвергались в течение 30 дней действию влажного воздуха или морской воды и в течение 14 дней

сохранялись в 10%-й азотной кислоте. То же самое производилось с обыкновенным чугуном и никкелевой сталью, содержавшей 9—25% никкеля. Из различных металлов были сделаны одинаковые кусочки. Если обозначим изменения чугуна числом 100, то изменяемость других металлов выразится следующими цифрами:

	Воздух.	Морск. вода.	Азот. кислота.
Чугун	100	100	100
Никкел. сталь (9% Ni)	70	79	97
„ „ (25% Ni)	11	55	69
V. 1. M.	0,4	5,2	—
V. 2. A.	0,0	0,6	0,0

Во время войны сплав V. 1. M. применялся для постройки подводных лодок и орудий, сплав V. 2. A.— при добывании селитры и азотной кислоты. Они находят себе применение для производства турбин, клапанов, поршней и других машинных частей, хирургических и зубоврачебных инструментов, искусственных челюстей и во многих отраслях химической промышленности.

Сталь V. 1. M. при быстром охлаждении от температуры в 1200° становится очень твердой и не поддается обработке; при нагревании до красного каления она становится, напротив, очень мягкой и легко обрабатывается. Она магнитна, тогда как сталь V. 2. A. немагнитна; эта последняя остается при

охлаждении от 1200° очень тягучей, обладает большой растяжимостью и легко поддается обработке.

Такие же свойства, как сталь V. 1. M., имеет сплав, содержащий 10—15% хрома и 1—3% никкеля; сталь V. 2. A. принадлежит к сплавам с содержанием 18—25% хрома и 6—10% никкеля.

Стали с большим содержанием вольфрама—не менее 10%—чрезвычайно тверды, но вместе с тем ломки и не могут поэтому применяться для изделий, которые должны выдерживать удары. Но они обладают тем незаменимым свойством, что изготовленные из них инструменты нисколько не теряют крепости и остаются острыми при высоких температурах. Этими сортами стали пользуются на фрезерных станках и сверлильных машинах, где они допускают быструю работу, несмотря на разогревание. Поэтому вольфрамовую сталь называют «быстросверлящей сталью».

Такие стали содержат обыкновенно немного хрома—3—4% и около 1% ванадия.

Сталь эта, сделавшая эпоху в механической промышленности, открыта была американцем Уайтом (White) и Ф. Тэйлором (F. Taylor), основателем так наз. системы Тэйлора.

Стали с содержанием более 30% молибдена имеют свойства, аналогичные вольфрамовым сталям. Они менее ломки, но вообще дороже последних.

Молибден и вольфрам стоят близко друг к другу по своей химической природе и принадлежат, вместе

с ураном, к группе хрома. Во время войны вольфрам во многих странах стал настолько дорог, что его пришлось заменить молибденом.

После железа наиболее важное значение имеет медь. Недолго заставило себя ждать открытие, что прибавление олова (до 10%) увеличивает прочность и твердость, а следовательно, и пригодность меди для металлических изделий. Эти сплавы бронзы отличаются также прекрасной отливкой и легкоплавкостью. (Это общее явление, что посторонние примеси понижают точку плавления). Отливку меди часто затрудняет то обстоятельство, что медь имеет свойство поглощать в расплавленном состоянии газы: кислород, окись углерода и сернистый газ; при затвердевании они выделяются и делают металл пористым; посторонние примеси препятствуют этому явлению. При медленном охлаждении бронза делается твердой, напротив, при быстром — она становится мягкой и ковкой. Широкое применение бронзы хорошо известно. Древние орудия бронзового века содержали сравнительно мало олова. Это содержание возросло впоследствии до 10%; такой сплав применяется и теперь при отливке пушек. Самые древние бронзы содержат часто много других металлов, особенно свинца, но также и сурьмы, мышьяка, железа, тогда как олово иногда совершенно отсутствует.

Колокола должны отливаться из более твердого металла, чтобы выдерживать удары языка. Напро-

тив, особой прочности для них не требуется. Для отливки колоколов употребляют бронзу с 20—23% олова. Еще большее содержание (около 33%) было у металла, применявшегося в древности, да и сейчас еще на востоке, для зеркал; его главное преимущество состоит в том, что он хорошо принимает полировку и не легко чертится, но дает трещины, что зависит от его твердости. Благоприятно действует небольшая прибавка сурьмы или свинца. Металл для зеркал во времена римлян получали главным образом в Брундузиуме (теперь Бриндизи). Отсюда происходит название «aes brundusinum» (брундузинская медь), перешедшее в современное слово: бронза. Наиболее широкое применение находит себе бронза при изготовлении мелких монет и в художественном литье. Металл немецких т. н. медных монет состоит из 95% меди, 4% олова и 1% цинка. Прибавки имеют целью увеличить твердость и тем защитить от повреждений. Применяемая с античных времен художественная бронза должна быть легкоплавкой, хорошо заполнять форму и не образовывать пузырей; она должна также хорошо обрабатываться и противостоять действию воздуха.

В последнем отношении требуется, чтобы изменения цвета бронзы были приятны для глаз. На этом основании недопустимо для художественной бронзы содержание значительных количеств цинка и еще в меньшей степени—содержание мышьяка.

Содержание меди равняется обыкновенно 30%, олова— 7%, остальное — цинк и свинец, приблизительно в равных количествах.

В машиностроении бронза дает металл для поддерживающих частей. Он содержит в 7—8 раз больше меди, чем олова, и различные количества цинка в зависимости от применения. Цинк уменьшает твердость. Часто к этой бронзе прибавляют небольшое количество марганца (самое большее 1,5%), благодаря чему удаляются окислы олова и меди и прочность увеличивается. Если содержание марганца повысить, то прочность возрастает, и металл получает белый цвет с красноватым оттенком и хорошо полируется. Часто применяют сплавы меди, цинка и марганца, вместо нейзильбера.

Марганец можно заменить фосфором, который также устраняет окислы. Так как фосфор понижает прочность бронзы, то его количество должно быть регулировано так, чтобы удалить только кислород образующихся при плавлении окислов (для этого применяются сплавы меди с 10% фосфора). Полученный таким образом продукт называют фосфористой бронзой; она характеризуется своей способностью к растяжению. Она применяется для машинных частей, подвергающихся быстрому изнашиванию, или для таких, которые приходят в соприкосновение с морской водой, действующей на нее гораздо меньше, чем на железо или сталь (ср., однако, стр. 117).

Сплав, состоящий из меди (50—70%), цинка (20—30%) и никкеля (10—25%), есть ничто иное, как нейзильбер; он был известен еще китайцам, у которых он носит название «пакфонг» и служит для приготовления предметов, которые обыкновенно делают из серебра, так как этот сплав по цвету на него похож.

Он, однако, менее блестящ, чем серебро, и его цвет не такой чисто белый, но имеет желтоватый оттенок, особенно когда содержание никкеля невелико по отношению к меди. Поэтому нельзя брать меди больше, чем в 4 раза против никкеля. Прибавление железа или еще лучше кобальта делает нейзильбер белее. Нейзильбер мало меняет свою электропроводность с температурой и применяется поэтому для изготовления реостатов. В новейшее время он обычно заменяется и другими сплавами, из которых наиболее важны: манганин (84% меди, 4% никкеля и 12% марганца), константан (58% меди, 41% никкеля и 1% марганца) и никкелин (55% меди, 25% никкеля и 20% цинка). Тогда как сопротивление чистых металлов возрастает обыкновенно на 4000 миллионных доли при нагревании на один градус, для нейзильбера это изменение равно 370, для никкелина — 200, для константана только 30, а для манганина еще меньше, а именно 20 миллионных долей на каждый градус. В быстро развивающейся электрической промышленности два последних сплава приобрели большое значение.

Еще в древности был известен и ценился сплав меди в который второй составной частью входит цинк — латунь. Чем больше прибавляется цинка, тем более красный цвет меди переходит в золотисто-желтый. Когда содержание цинка превышает 50%, то цвет становится беловатым. Твердость и прочность возрастают, но растяжимость падает с увеличением содержания цинка. Латунь очень удобна для отливок, и вследствие своего постоянства на воздухе и прочности она употребляется вместо меди для некоторых машинных частей, кухонной посуды, патронных гильз, труб и проволоки. Золотистый цвет и большой блеск делают латунь пригодной для изготовления всякого рода украшений. Если латунный предмет погрузить на короткое время в азотную кислоту и затем полировать, то его золотистый блеск возрастает. Из латуни с 15% цинка делают сусальное золото и бронзовую краску.

Когда содержание цинка в латуни падает до 35%, то ее можно вальцовать и вытягивать, хотя только при низкой температуре, но не при нагревании. Сплав с 40% цинка называется новолатунью; он может обрабатываться при нагревании и в большом количестве идет для обшивки кораблей. Можно получить сходный продукт, прибавляя несколько процентов алюминия; его называют алюминиевой латунью. Алюминиевая бронза состоит из меди с 5—10% алюминия; она очень тверда, и при красном калении ковка

имеет красивую золотисто-желтую, не изменяющуюся на воздухе, даже при накаливании, окраску и поэтому часто применяется для домашней утвари и украшений.

Аналогичные свойства имеет кремнистая бронза; 0,03% кремния понижает электропроводность меди на 2%. Одновременно изменяется и другое технически важное свойство меди, именно: возрастает на 50% ее прочность на растяжение, т.-е. степень нагрузки или тяги, которую может выдержать медная проволока, не разрываясь. Это такое преимущество для электрических проводов, что охотно жертвуют 2%-ми электропроводности, чтобы выиграть 50% прочности. Большого количества кремния, однако, надо избегать, так как иначе не только падает электропроводность, но и сплав делается твердым и хрупким. При получении кремнистой бронзы для электрических проводов исходят поэтому из чистой меди, к которой прибавляют точно отвешенные количества сплава меди и кремния с высоким содержанием кремния (10—35%).

Медь служит прекрасным примером того, насколько свойства металлов могут изменяться от небольших примесей. В настоящее время самое важное применение меди—это применение ее для электрических проводов. Ее ценность обусловлена большой электропроводностью. Если положить последнюю для чистой меди равной 100, то прибавление только 0,05% углерода понижает это число до 80,5, 0,87% фосфора—до 20,6 и 2,8% мышьяка—до 14,12. Из этого примера явствует,

что главным образом неметаллические элементы вызывают это изменение, но оказывают также влияние и примеси посторонних металлов. Поэтому очень важно очистить медь от всяких примесей. Такая очистка в настоящее время производится с помощью электролиза, который выгоден потому, что выпадающий у анода (положительного полюса) осадок примесей содержит иногда ценные составные части—золото, серебро и висмут. Этот метод применили впервые на немецком заводе в Гамбурге. Теперь на 40 заводах в одной только Германии вырабатывается этим методом приблизительно более 400000 тонн чистой меди ежегодно.

Мировое производство меди в 1910 году было равно 878000 тонн, из которых не менее 527000 тонн доставляли Соединенные Штаты Северной Америки, остальная Америка — 98500 тонн, Европа — 169000 тонн, Япония — 50000 тонн, Австралия — 37300 тонн. Добыча серебра в том же году была 7300 тонн, в том числе Соединенные Штаты доставили 3878 тонн, остальная Америка—1652 тонны и Европа—1630 тонн. Германия добыла 40000 тонн меди и 4 тонны серебра (в 1920 году 1,7 тонн).

Золото считают металлом, который человечество узнало первым. В пятом тысячелетии до нашего летосчисления у египтян был большой запас золота. Известны также большие находки золота в Микенах, относящиеся ко второму тысячелетию до нашего летосчисления. То обстоятельство, что золото было известно

в те древние времена, зависит от того, что оно встречается в самородном состоянии. Часто оно находится в природе в виде сплавов с другими металлами, особенно с серебром. Этот сплав назывался «электрон» и часто применялся в древнем мире, напр., для монет. Известный царь Крез заменил монеты из электрона золотыми — доказательство того, что уже в то время (550 г. до Р. Х.) умели отделять серебро от золота. Золото более ковко и растяжимо, чем другие металлы, и может поэтому быть получено в виде тончайших листков. Оно очень мягко и потому его сплавляют обычно с медью. Из такого сплава, содержащего 10% меди, состоят золотые монеты почти всех государств, но не английские [1]).

Серебро, повидимому, узнали позже золота. Его твердость — средняя между золотом и медью. Во избежание скорого изнашивания его сплавляют с медью. Серебро применяется приблизительно так же, как и золото. Оба металла наносятся защитным слоем на менее благородные металлы. Соли серебра в громадном количестве употребляются в фотографии.

Ртуть очень близка по природе к благородным металлам, она не изменяется на воздухе и встречается также в самородном состоянии. Она была известна лет за 400 до нашего летосчисления. Выше

---

[1]) Добыча золота в России в 1913 г.—120.800 фунтов, в 1921 г.—11.140 фунт., в 1922 г.—19.040 фунтов. *Н. Ш.*

говорилось о том, какую большую роль она играла в алхимии. Ее сплавы с другими металлами носят название **амальгам**. Они находят себе некоторое применение в практике, напр., зубоврачебного дела, для приготовления постоянных гальванических элементов (в телеграфии и для электрических измерений). Ртутью очень часто наполняются [1]) физические приборы, напр., барометры [2]).

Свинец и олово были уже известны задолго до нашей эры; олово, вероятно, раньше свинца; последнее видно хотя бы из того, что оно применялось для получения

---

[1]) В научной технике ртуть применяется вообще там, где требуется отделить газ от окружающей среды подвижным запором. Она незаменима при газовом анализе и при других работах с газами. *Н. Ш.*

[2]) Говоря о благородных металлах следует, кроме серебра и золота, упомянуть еще о платине. Она имеет громадное значение в химической практике, так как дает возможность изготовлять специальную посуду и приборы, на которые не действуют никакие химические агенты и которые выносят, не плавясь, очень высокую температуру. Платина была открыта **Ватсоном** в середине 18-го столетия и первоначально добывалась только в Колумбии, в Америке. В начале прошлого столетия она была найдена на Урале (Тагильский и Гороблагодатский округи), и с тех пор добыча платины почти исключительно перешла в Россию. Вначале технические преимущества платины не были оценены по достоинству, и она не находила себе применения, так как обработка ее была очень затруднена.

Сент Клер Девилль открыл возможность ее плавления в пламени гремучего газа (водород и кислород) и тем сделал

древних бронз. Прежде не различали друг от друга этих двух металлов. Олово стали называть «белым свинцом», когда начали фальсифицировать его свинцом, называвшимся «черным свинцом». Так же называли и сурьму; это видно из указания того времени, что сурьмяный блеск (сернистая сурьма) при накаливании с углем образует «свинец». Базилиус Валентинус (Basilius Valentinus) был первым, который в 1450 году различил сурьму, свинец и олово. Все три этих металла характеризуются низкой точкой плавления. Олово плавится при 231° С, свинец при 322°С и сурьма при 430°С.

Свинец и олово, вследствие их легкоплавкости, считались у египтян типичными представителями металлов. Плавкость, допускавшая отливку больших

ее доступным техническим материалом (1862). В тридцатых годах прошлого столетия в России короткое время чеканилась платиновая монета. Добыча платины в России выражается следующими цифрами: 1913 г.—14.865 фунт., 1922 г.—1.697 ф. 1923 г.—2.868 фунт. Ввиду чрезвычайного вздорожания платины во время мировой войны, стремятся заменить ее в технике и в лабораторной практике различного состава сплавами, способными выдерживать высокое нагревание и действие кислот и щелочей. Таков, например, сплав под названием «стеллит», содержающий: 50% кобальта, 19% хрома, 18% молибдена, 9,7% вольфрама и 1,5% углерода. Аналогичен ему сплав «иллиум», состоящий из никкеля (61%), хрома (21%), меди (6%), молибдена (5%), алюминия, кремния, марганца и железа; этот сплав плавится при 1300°. *Н. Ш.*

предметов, ценилась, как самое важное свойство металлов. Поэтому свинец (олово) считался металлическим «началом» и получил имя Озириса, высшего египетского божества. После открытия ртути, жидкой при обыкновенной температуре, роль металлического «начала» перешла к этой последней.

Благодаря своей мягкости олово может быть выделано особенно тонкими листами (станиоль). К нему при переработке на станиоль или для приготовления утвари прибавляют свинца.

В противоположность олову и свинцу, сурьма тверда и хрупка, она прибавляется к первым двум металлам, чтобы сделать их более прочными. Сплав 85% олова, 2—5% меди и остальное сурьма называется британским металлом. Штампованный или литой, он применяется для производства всевозможной утвари: ложек, вилок, кружек, кастрюль и проч. Иногда к нему прибавляют свинца, но вследствие вреда такой примеси для здоровья существует указание в законах на наибольшие допустимые количества свинца, особенно в оловянной посуде. Сплав 70—80% свинца и 20—30% сурьмы дает типографский металл, употребляющийся для отливки шрифтов, для которых требуется, кроме легкоплавкости, также и некоторая твердость. Низкая точка плавления делает олово удобным также для припоя. Для этого приготовляют дешевый сплав равных количеств свинца и олова — так наз. «двойник», плавящийся при 240°C. Сплавы с еще более

низкой точкой плавления получают при прибавлении висмута, который сам плавится при 265°С. Сюда относится сплав Розе (Rose), который плавится уже при 94° С, т.-е. ниже точки кипения воды; он состоит из 50% висмута, 25% олова и 25% свинца. Сплав Вуда, содержащий одну весовую часть олова, две части свинца, четыре части висмута и одну часть кадмия, плавится уже при 60,5°С. Из свинца изготовляются трубы и пластинки, применяющиеся в электрических аккумуляторах. Висмут принадлежит к той же группе элементов, как и фосфор, мышьяк и сурьма, с которыми он родственен по своей природе. Он встречается в природе в самородном состоянии (напр., в Саксонии) и благодаря своей низкой точке плавления (268°С) легко выплавляется из горных пород, в которые он включен. Металлический висмут обнаруживает на поверхности пеструю побежалость и этим обращает на себя внимание. Он известен с XIII-го столетия.

Легкоплавким металлом является также кадмий, точка плавления которого лежит при 322° С. Он сопровождает в рудах (особенно в Шлезвии) цинк, с которым он близок по природе. Кадмий более летуч, чем цинк: его точка кипения лежит при 778° С, цинка—при 918° С; поэтому он при перегонке собирается в приемники раньше цинка. Название кадмий заимствовано от старинного латинского слова «cadmia», обозначавшего цинковую руду — галмей (угле-

кислый цинк, $ZnCO_3$). Кадмий открыт одновременно в 1818 году Штромейером (Stromeyer) и Германом (Hermann). Он применяется для гальванических элементов, служащих для целей измерения, и для сплава Вуда; его сернистое соединение дает прекрасную золотисто-желтую краску.

В нижеследующей таблице дана сводка точек плавления рассмотренных нами металлов. В скобках приведены точки плавления продажных металлов. Число для меди указывает точку плавления при доступе воздуха.

Ртуть	— 39° C.	Цинк	419 (413)
Натрий	97	Магний	632
Олово	232 (228)	Алюминий . . .	657
Висмут	268 (260)	Серебро	954
Свинец	322	Золото	1064
Кадмий	322	Медь	1084 (1064)
Чугун белый .	1075	Сталь	1350—1400
Чугун серый .	1200—1275	Никкель . . .	1484
Марганец . . .	1245	Хром	1587

Платина плавится при 1770°, иридий при 2200° C, молибден имеет точку плавления выше хрома, и еще значительно выше лежит точка плавления вольфрама.

Цинк, имеющий теперь ценность и значение, в XVIII столетии в Европе не был даже известен, как самостоятельный металл. Задолго до этого, еще в древние века, он был известен в Индии, а впоследствии и в Китае; оттуда он был вывезен португальцами и голландцами. О таких привезенных с востока кусках ме-

талла упоминает Парацельс (Paracelsus) и описывает их Либавиус (Libavius) в 1595 г. Галмей был известен уже в античные времена; он переплавлялся вместе с медными рудами для получения латуни. Равным образом в средние века была известна и окись цинка, которая употребляется теперь, как краска, под именем цинковых белил, и получается сжиганием паров цинка на воздухе; она называлась «lana philosophica» — философская вата. Когда удалось добыть металлический цинк, то его считали совершенно не имеющим ценности, так как он оказался хрупким. Только тогда, когда нашли, что он перестает быть хрупким между 100° и 150° С, начали применять его в широком масштабе, напр., в виде листов для крыш и для других поделок. Изготовленные из цинка украшения обыкновенно бронзируют. Цинк употребляется в большом количестве для гальванических элементов. Как и алюминий, цинк покрывается тонкой пленкой окиси, защищающей его от дальнейшего окисления кислородом воздуха, и поэтому он употребляется для цинкования (гальванизирования) железа. Сплавы цинка — латунь и нейзильбер — упоминались выше. Ценным сплавом цинка является металл дельта, состоящий из 56% меди, 41% цинка и малых количеств марганца, железа и свинца. Он, подобно латуни, золотистого цвета, принимает полировку, тверд и прочен и сравнительно устойчив против кислорода и кислот; он легкоплавок, хорошо отливается, при обыкновен-

ной температуре вальцуется и растягивается, а в краснокалильном жару становится ковок; все эти качества обеспечили ему целый ряд применений.

Последним из технически важных металлов был открыт в 1827 г. Вёлером, алюминий. Он в большом масштабе по дешевой цене добывается электролитическим путем из боксита (гидрат глинозема). Алюминий очень легок, его удельный вес равен всего 2,5 и потому он применяется для конструкций, требующих особенной легкости, напр., аэропланов. Электропроводность алюминия приблизительно равна 62% электропроводности меди; вследствие высокой цены на медь алюминий стал теперь применяться для электрических проводов. Он имеет большое сродство с кислородом и покрывается на воздухе пленкой окисла, защищающей его от дальнейшего окисления. Если его амальгамировать, то защитная пленка исчезает и металл быстро переходит на воздухе в окись, сильно увеличиваясь в объеме. Из алюминия делают хозяйственную посуду, которая не должна соприкасаться с щелочными жидкостями, так как щелочи сильно действуют на алюминий.

Прекрасный пример того, насколько сплавы отличаются по своим признакам от составных частей, представляет полученный впервые в Германии магналий, состоящий из алюминия с небольшой прибавкой (3—15%) магния. Этот последний несколько похож на алюминий, но он обладает еще большим сродством с кислородом и во влажном воздухе покрывается плен-

кой окиси. Магний получается электролитически из находящегося в стассфуртских соляных отложениях карналлита,—двойной соли хлористого калия и хлористого магния. Его удельный вес равен 1,74 и потому магний очень легок,—легче алюминия. Магналий гораздо тверже самого алюминия и лучше его полируется. Он, кроме того, более ковок, легче обрабатывается и более прочен, чем алюминий. Несмотря на большое сродство своих составных частей с кислородом, магналий противостоит окисляющему действию воздуха больше латуни и нейзильбера. Все это очень ценные свойства [1]).

В заключение упомянем еще о металле натрии. Хотя его нельзя причислить к металлам, предназначенным для металлических изделий, но зато он имеет чрезвычайно большое значение для химической про-

---

[1]) Очень важное значение, между прочим, при конструкции аэропланов приобрел в последнее время сплав алюминия, известный под названием дуралюминия. Он содержит 3—4% меди и около 0,3% марганца, а также иногда небольшое количество Mg, Si, Fe, Ni. Его крепость в закаленном состоянии превышает крепость алюминия в 2½ — 3 раза (36—42 вместо 14,6). Эту крепость он приобретает после приготовления или нагрева до 500°, но лишь постепенно — в процессе „созревания“: через 36 часов получается 80%, через 7—9 дней—95% крепости и дней через 20 созревание практически заканчивается. Нагревание до 420° изменяет свойства сплава; он теряет свою крепость и не обнаруживает ее возрастания во времени. *Н. Ш.*

мышленности. Натрий в соединении с хлором образует хлористый натрий, NaCl, поваренную соль, самую распространенную, легко растворимую соль [трудно растворимые соли, напр., различные кремневые соли (силикаты) или углекислый кальций, мел и известняк, имеют еще большее распространение]. Поваренная соль получается выпариванием морской воды и из соляных источников или же добывается из соляных копей. Металлический натрий получают электролитически из поваренной соли или из едкого натра, который теперь в свою очередь получается при электролизе хлористого натра. Впервые этот метод применил Дэви в 1807 году. Натрий представляет собой серебристо-белый блестящий металл, который окисляется во влажном воздухе необычайно быстро, в сухом — более медленно; его сохраняют под керосином. Его удельный вес равен 0,97. Ниже —20°C натрий очень тверд, при обыкновенной температуре, напротив, мягок, как воск, и легко режется ножом. Его соли имеют большое значение в практике. Прежде всего, поваренная соль, сода (углекислый натр), которая прежде считалась главным продуктом химической промышленности, и азотнокислый натр (чилийская селитра)—важное минеральное удобрение. Глауберова соль (сернокислый натр) служит исходным веществом для приготовления соды по методу Леблана и применяется в стекловарении; сернистый и азотистокислый натр употребляются

в красильном деле; натронная едкая щелочь (раствор едкого натра в воде) служит для приготовления мыла, а сульфгидрат натрия—в целлулоидном производстве. Сам металлический натрий является незаменимым энергичным восстановителем, который применяется особенно в области органической химии для самых разнообразных синтезов.

Дэви получил электролизом также металл калий в 1807 г. Он во многом походит на натрий, плавится при 62,5° С и входит в состав целого ряда важных на практике солей, как-то: селитра, бертолетовая соль, поташ, цианистый калий, бромистый и иодистый калий и т. д.

В животноводстве путем скрещивания различных пород получаются потомки, сохраняющие хорошие качества своих предков и не наследующие их дурных признаков; благодаря этому достигаются прекрасные результаты в области живой природы, растительного и животного царства. Точно так же и металлурги, смешивая различные металлы, получают сплавы, которые обладают в широких пределах желаемыми признаками,—этим они создают в высшей степени ценные продукты на пользу промышленности. Для развития этих двух областей, аналогичных друг другу по своим задачам, основаны за последнее время государственные и частные испытательные станции, которые содействуют успехам культуры и в которых ученые и техники идут рука об руку в своей плодотворной работе.

Глава V.

Культурная ценность кремневой кислоты.

Еще в те времена, когда человек пользовался каменными орудиями, он научился изготовлять их также из рога, костей, зубов зверей и дерева. Напрашивалось, конечно, само собой, употребление костей крупных животных в качестве молотка или топора. После того, как он научился делать ножи из кремня, он мог обрабатывать кости для разных целей: иголок, пряжек, крючков и т. д. Вследствие своей твердости особенно ценилась слоновая кость.

Каменная и костяная утварь, вместе с огнем, были главными пособниками в обиходе человека в древнейшие времена каменного века, так назыв., палеолитического периода. Во время перехода от древнейшей к более поздней каменной эпохе появляется новый материал, имеющий громадное значение для человечества — обожженная глина. В датских становищах — доисторических остатках человеческих поселений — и в кучах более позднего периода древ-

него каменного века находят черепки очень грубых горшечных изделий. Без сомнения, человек обязан случаю, научившему его искусству изготовлять вещи из обожженой глины; вероятно, его внимание обратили на себя твердые куски глины, примененной им при постройке очага. При действии огня они спеклись и не разбухали более в воде. Это повело человека к открытию нового, особенно полезного для него материала.

Первые глиняные горшки, несомненно, были сделаны так, что находящаяся везде в большом количестве на поверхности земли глина была замешана с водой в мягкую пластическую массу; эта масса была руками распластана в пластины, из которых были вылеплены желаемые сосуды и потом обожжены.

Этот первоначальный метод еще до сих пор в ходу у многих африканских и американских племен. Гораздо позже, вероятно, в Египте, изобретен вращающийся круг. Он очень облегчает изготовление всякого рода глиняных сосудов. Но даже и без этого приспособления умели делать очень красивые сосуды. Производство глиняных сосудов имело большое значение для развития художественного чувства человека, так как глина прямо-таки требует орнамента. Наблюдали, конечно, что отпечатки пальцев, случайно оставшиеся на вылепленных предметах, сохранялись после обжига, и стали находить удовольствие, делая украшения правильным расположением таких

отпечатков. Впоследствии пришли также к мысли делать эти украшения, выдавливая их в глине, при помощи какого-нибудь острого орудия. Прекрасный пример того, чего могли достигнуть еще в каменный век с такой примитивной техникой, показывает глиняная ваза, найденная на острове Мэн в Дании и украшенная красивым правильной формы орнаментом.

Силикаты, т.-е. соли кремневой кислоты, как указано было выше, принадлежат к наиболее распространенным в твердой земной коре веществам. Поэтому они имеют для нас большое значение. Несмотря на это, их химические свойства сравнительно мало изучены. Это зависит от того, что они большею частью нерастворимы и мало поддаются действию реагентов. Они тугоплавки и с трудом кристаллизируются, обыкновенно из расплавленного состояния при охлаждении. Чистая глина называется каолином. Ее состав выражается химической формулой: $(SiO_2). Al_2O_3. (H_2O)_2$, т.-е. она состоит из одной молекулы двуокиси кремния (SiO_2), одной молекулы окиси алюминия (Al_2O_3) и, кроме того, двух молекул воды. Чистый каолин белого цвета и употребляется для выделки фарфора. Он образуется при выветривании полевого шпата. При 500° он теряет воду и частично распадается на кремневую кислоту и окись алюминия, растворимую в соляной кислоте. При дальнейшем нагревании до 900° крем-

невая кислота снова соединяется с окисью алюминия, которая теперь уже не растворяется соляной кислотой. На этом и основано действие обжига на глину.

Обыкновенная глина окрашена в серый цвет органическими веществами. Она, обычно, содержит железо, которое и сообщает черепице ее красный цвет. Присутствие титана еще более увеличивает окраску железом; сам по себе он окрашивает глину при обжиге в некрасивый желто-серый цвет, уменьшающий ценность глиняных вещей. Присутствие извести в виде грубых зерен вредит тем, что они при обжиге переходят в обожженную известь, поглощающую влагу из воздуха,—при этом глиняная вещь, например, черепица, трескается. Но свободная кремневая кислота уменьшает окрашивание железом, а содержание гипса в глине вызывает белый налет на черепице; часто наблюдается и некоторый желтоватый оттенок: он вызывается водной окисью железа. Боксит представляет собой нечистую, окрашенную окисью железа в желтый или красный цвет, глину. Многие глины, содержащие силикат железа, окрашены в зеленый цвет. Что же касается до чистого каолина, то он очень тугоплавок или, как говорят, огнеупорен. Он плавится при 1800°, но спекается уже при 1400°; примеси понижают точку плавления. Почти во всех глинах находится слюда; ее присутствие благоприятно действует на обжигание глины, так как она играет роль плавня, понижая точку плавления; но она должна быть очень мелко-

зернистой, так как иначе получается неравномерная масса. Обыкновенная черепица, содержащая известь и железо, сравнительно легкоплавка.

Каолин состоит из чрезвычайно мелких кристалликов. Если замутить его в воде, то он оседает очень медленно. Образовавшаяся в воде молочная муть может сохраняться месяцами. Если прибавить немного аммиака, то осаждение длится еще дольше. Обыкновенная глина осаждается также очень долго; но осаждение ускоряется в присутствии солей. Ил, содержащий глину и увлекаемый реками, осаждается поэтому на дно вблизи берегов, если река впадает в море (смешиваясь с соленой водой), и, напротив того, далеко от устья, если она смешивается с пресной водой.

Применение глины для гончарных изделий основывается на ее пластичности в жидком состоянии. Ле Шателье (Le Chatelier) показал, что эта пластичность зависит от формы частиц глины, имеющих вид тонких листочков. Грубо зернистый каолиновый песок, встречающийся в штате Юта в Северной Америке, не обладает пластичностью и не может применяться для производства фарфора. Напротив того, очень пластичен смоченный водой слюдяной порошок, и еще в большей степени толченый глауконит, — силикат, содержащий окиси калия, магния и железа, а также воду. Оба эти минерала состоят из тонких кристаллических листочков.

В гончарном деле, после того как материал очищен отмучиванием, производятся следующие операции: 1) замешивание с водой, 2) формовка, 3) высушивание и обжигание и, наконец, если нужно, 4) глазировка. Количество воды при замешивании глины не должно быть слишком велико, так как это уменьшает растяжимость массы, но и не слишком мало, так как от этого страдает формовка.

Процентов 30 воды дает правильное соотношение. Если присутствует известь в виде углекислой соли, то количество воды должно быть увеличено. Но это нежелательно, и потому в этом случае часто прибавляют растворимое стекло (кремнекислый натрий), осаждающий известь в виде силиката. Если идет речь о простых изделиях, напр., о черепице, то вместо этого прибавляют органические вещества, напр., сенной навар [1]).

При высыхании изделий большая часть воды улетучивается, и предметы усыхают (сокращаются в объеме). Это усыхание отвечает 2 — 20%, смотря по содержанию воды и песка в глине. Оно позволяет легко вынимать сформованные предметы из пористых форм, в которых их сушили. При обжиге происходит дальнейшее усыхание, и притом тем большее, чем выше температура обжига. По Ле Ша-

[1]) Он действует, как связывающее вещество, благодаря содержанию в нем соединений, родственных танину. *Н. Ш.*

телье оно составляет: при 800°—0,7%, при 1000°—2,7%, при 1200°—5,3%, при 1400°—около 12% и при 1550°—около 22%. Это усыхание, причина которого еще не выяснена, вызывается, повидимому, тем, что некоторые составные части глины плавятся. Чтобы уменьшить усыхание, прибавляют в качестве разбавляющего вещества обожженной глины или кварцевого песка, которые образуют своего рода скелет в глиняной массе. Кварцевый песок превращается при высокой температуре с увеличением объема на 13% в аморфную кремневую кислоту, тридимит или кристобалит. Поэтому значительной прибавкой кварцевого песка можно сильно понизить усыхание. Между 1000° и 1200° можно даже получить некоторое набухание, но зато потерять в прочности. В простых изделиях, напр., черепице, содержание заранее обожженной глины может не превышать 25%, в предметах большего размера оно должно быть не меньше 50%.

После испарения воды в массу проникает воздух и делает предмет до известной степени пористым, что желательно для многих целей, напр., для дренажных труб и фильтров Чемберлэна. Пористость возрастает с содержанием воды и с температурой обжига и достигает максимума (30 — 40%) при 550°, когда каолин отдает свою химически-связанную воду. При дальнейшем повышении температуры пористость убывает вследствие сжатия (усыхания); при 1400° она отвечает только 5% и в хорошо обожженном фар-

форе она может вполне исчезнуть. Поэтому он становится просвечивающим. Вместе с тем возрастает с температурой обжига прочность и упругость, когда температура превышает 1000° (в отношении 1 : 6 — 1 : 11 между 1000° и 1200°).

Чтобы сделать глиняные сосуды водонепроницаемыми и придать им более красивый вид, их покрывают глазурью. Глазурь есть стекло, состоящее главным образом из натронной щелочи, свинца, олова, борной кислоты, вместе с кремневой кислотой и глиной. Обожженные глиняные предметы покрываются глазурующей смесью подходящего состава и снова нагреваются. Кремневая кислота способна при нагревании вытеснять другие кислоты: угольную, соляную и т. д. Это зависит от того, что эти кислоты летучи при высокой температуре, тогда как кремневая кислота нелетуча.

Самая простая глазуровка носит название «соляной» и производится просто тем, что во время обжига бросают в печь поваренную соль. Она при этом улетучивается и влажные пары ее соприкасаются с глиняным предметом, благодаря чему кремневая кислота соединяется с натрием соли и образует стекло, остающееся на поверхности глины и покрывающее ее. Так, например, глазуруют глиняные бутылки для минеральной воды. Но можно также и сырые глиняные предметы покрыть слоем, смешанного с водой песка и поваренной соли, и потом их обжечь. В этом случае

также образуется глазурь, покрывающая поверхность. Впоследствии нашли, что окись свинца очень удобна для глазури и стали покрывать неглазурованные обожженные предметы смесью соли свинцовых белил или сурика с кварцевым песком, глиной и мелом и нагревать достаточно сильно для плавления этого слоя. Для получения непрозрачной белой глазури прибавляют окиси олова, дающей молочно-белую окраску. В фаянсовых глазурях применяют олово с четырьмя частями свинца. Этот сплав окисляют и получаемые окиси смешивают с равной частью кварцевого песка и одной десятой поваренной соли. Смесь наносится на поверхность глиняных предметов. Глиняные предметы, сделанные из замешанной в воде смеси равных частей каолина, кварцевого песка и мела, глазуруют часто в коричневый цвет смесью одной части сурика, $^1/_5$ части окиси марганца и $^4/_5$ части толченой черепицы. Борная кислота также пригодна для глазури. Восемь частей кварцевого песка, две части борной кислоты, одна часть извести и столько же едкого натра берутся для глазурования тонкого фаянса, масса которого состоит из 45% каолина, 45% кварцевого песка и 10% калийного полевого шпата. Глазурь для настоящего фарфора представляет собой стекло, содержащее кварц, глину, известь и окись калия; его получают из смеси кварца, мела, каолина и полевого шпата.

При глазуровании возникает затруднение, вызываемое различным расширением глазури и обожжен-

ной глиняной массы. Глазурь расширяется вообще и особенно при высоких температурах сильнее, чем глиняная масса. Это устраняют значительной прибавкой к глине кварца. При высокой температуре обжига кварц переходит в кристобалит в тем большей степени, чем выше температура. При нагревании выше 200° кристобалит расширяется очень сильно. Точным соотношением составных частей и температуры обжига можно достичь одинакового расширения глиняной массы и глазури для всей области температур от обыкновенной до плавления самой глазури. Это относится особенно к тонким сортам фаянса. Но такого равенства можно достигнуть не всегда. Обыкновенно глазурь сжимается сильнее, чем глиняная масса, и вследствие этого в глазури образуются трещины, в которые забивается пыль и портится внешний вид. Такие трещины образуются вновь или увеличиваются при частых колебаниях температуры, например, если мыть фарфор слишком теплой водой. Иногда глиняная масса сжимается сильнее, чем глазурь, тогда последняя местами отпадает, и это еще хуже, чем трещины.

Чтобы получить настоящий просвечивающий фарфор, его нужно при обжиге нагреть настолько сильно, пока он наполовину не расплавится. Для того, чтобы не потерялась форма, надо делать подпорки, и все-таки получается много брака. Изделия такого рода становятся дорогими и остаются предметом роскоши.

Тонкий фаянс, который, подобно настоящему фарфору, делается из белой основной массы, нагревается при обжиге до температуры около 1200° С. При этом кварц, входящий в состав массы, большею частью превращается в кристобалит и вызывает довольно неравномерное расширение при нагревании. Последнее служит причиной упомянутого выше образования трещин в глазури. Наиболее дешевым является глазированный окисью олова фаянс, обожженный при 1000°. Таким образом устраняется чрезмерное образование кристобалита и слишком значительное сокращение объема после обжига. Хотя основная масса не имеет белого цвета, но ее красноватая окраска маскируется окисью олова в глазури или прибавкой к ней марганца, если хотят получить просвечивающий товар. Благодаря незначительному сокращению при обжиге и прочности массы, не наступает искажения формы и получается сравнительно мало брака. Это и есть тот сорт фарфора, который употребляется в ежедневном обиходе и имеет наибольшее практическое значение.

Чем выше температура обжига, тем представляется меньший выбор для красок по фарфору, состоящих из металлических окислов. Например, для твердых сортов севрского фарфора нельзя употреблять меди, которая вообще дает богатую серию оттенков. Окислы меди непостоянны при высокой температуре около 1400°, будь то при первом обжиге, или при глазуровке. В этом отношении китайский фарфор

с температурой обжига в 1280° имеет большое преимущество, и еще бо́льшее имел не вырабатываемый теперь мягкий севрский фарфор с температурой обжига в 1000° или настоящий английский костяной фарфор, в котором существенной составной частью (33—40%) являются обожженные кости и который глазуруется при сравнительно низкой температуре.

Важное значение имеет также и гончарная глина, которая при обжигании плавится частично и этим подходит к настоящему фарфору. Она отличается от этого последнего, однако, тем, что не просвечивает; последнее зависит от примеси грубого кварцевого песка, который не растворяется в остальной массе. Гончарная глина, кроме того, сильно окрашена железом и марганцом. Посуду делают довольно толстой, так что она, несмотря на частичное плавление при обжиге, не теряет своей формы. Такую глину часто глазуруют, бросая в печь при самой высокой температуре поваренную соль. Если нужна особенная водонепроницаемость, то глазуруют смесью буры или мела с полевым шпатом. Вместо буры, применяется также встречающийся в Малой Азии минерал пандермит (борнокислый кальций). Из изделий этого рода «полуфарфор» фирмы Виллеруа и Бох в Метлахе известен на весь мир (так наз. метлахские плитки).

Чем чище глина, чем ближе приближается она к составу каолина, тем выше ее точка плавления; для каолина она равна 1800°. Еще выше плавится

окись алюминия (глинозем), а именно около 2000°. Боксит есть гидрат этого последнего вещества. Поэтому, если хотят получить особенно огнеупорный материал из глины (которая никогда не бывает чистым каолином), то ее смешивают с бокситом и получают тогда точку плавления около 1800°. Обыкновенно качество огнеупорных кирпичей считается хорошим, если их точка плавления лежит между 1650° и 1750°. Прибавление кварца понижает точку плавления, но в незначительной степени; при прибавлении 10 частей кварца на одну часть каолина точка плавления падает только до 1600°. При дальнейшем прибавлении кварца точка плавления снова повышается до точки плавления чистого кварца (1770°). Слюда, известь и соединения железа понижают точку плавления в большей степени. Вследствие высокой точки плавления кварца он сам перерабатывается на огнеупорные кирпичи, которые имеют то большое преимущество, что не сокращаются при высокой температуре, подобно глиняным кирпичам, если даже они подвергаются действию более высокой температуры, чем температура их обжига.

Высокая температура обжига для чистой глины, с примесью кварца, делает даже присутствие посторонних щелочных силикатов желательным. Иногда их прибавляют искусственно, чтобы понизить точку плавления. Качество китайского фарфора зависит от прибавления чрезвычайно тонко-зернистой калий-

ной слюды. При известных условиях калийный полевой шпат распадается на кварц и слюду. Один из таких продуктов распада, называемый петунцией, встречается в Китае и прибавляется к каолину при приготовлении глины. Начало китайской фарфоровой промышленности относится приблизительно к 200 году и достигает высокого развития при династии Минк (1368 — 1664). Вследствие чрезвычайно тонкой зернистости китайская фарфоровая масса обладает большой пластичностью, что является громадным преимуществом при производстве.

Другие прибавки, практикующиеся в фарфоровом производстве, суть: слюда, полевой шпат, мел, фосфорнокислый кальций (костная зола). Иногда примешивают также окись железа или стекло. Прибавлением плавней достигают большой плотности, твердости и прочности массы.

Большое совершенство этрусских глиняных ваз, которые находят в громадном количестве в Италии, зависело от нахождения в этой местности глины с большим содержанием слюды, а также железа и извести; глина это особенно легкоплавка и обжигается при 1000°. При 1070° она плавится в бурое стекло. Если превысить температуру обжига только на 25°, то масса размягчается и окрашивается в бурый цвет. Нужно было, очевидно, большое искусство, чтобы точно поддерживать температуру обжига, — оно бесспорно заслуживает удивления. Вследствие содержа-

ния железа эти глиняные изделия окрашены в красный цвет. Они украшены черными рисунками. Эта краска имеет тот же состав, что и главная масса, но содержит несколько больше щелочи — около 3% и железа — около 7%,—и того и другого приблизительно вдвое больше, чем в главной массе. Черная краска получается вследствие образования силиката закиси железа. Обжиг этой краски должен был производиться при более низкой температуре, чем первый обжиг, и притом быстро,—иначе общая красная окраска в свою очередь потемнела бы, вследствие превращения окиси железа в закись, как это и имеет место на рисунках. Эти этрусские изделия отличаются иногда очень изящной, тонкой работой при крупных размерах (находят вазы до 50 сантиметров в диаметре), и нельзя не удивляться необычайному искусству этих ремесленников седой древности.

Еще большее значение для развития культуры, чем гончарные изделия, имеет открытое в более позднее время стекло. Оно характеризуется своей прозрачностью вследствие аморфного строения. Иногда стекло теряет свою прозрачность и становится мутным, при этом в его массе образуются мелкие кристаллики,—оно, как говорят, «расстекловывается». Стекло можно рассматривать, как некую жидкость. При 1200°—температуре стекловальной печи—оно представляется жидкостью с сиропообразной консистенцией, в кото-

рой поднимаются пузырьки газа и которая может быть отлита в формы. При 1000° оно очень тягуче и при 800° его можно вытягивать в тонкие нити. При еще более низкой температуре тягучесть возрастает настолько, что стекло может считать твердым телом с большой хрупкостью. В то время как вода, при охлаждении до определенной температуры, превращается в лед, имеющий кристаллическое строение, стекло не обнаруживает при охлаждении такого превращения. С физической точки зрения оно в существенных своих признаках остается жидкостью. Иногда изготовляется особое непрозрачное, т. н. молочное, стекло; для этого к обыкновенному расплавленному стеклу прибавляются вещества, которые в нем растворяются, но выкристаллизовываются при охлаждении. К таким веществам принадлежат окиси олова и цинка, плавиковый шпат и фосфорнокислый кальций (костная зола). Только тогда, когда составные части стекла при охлаждении не выкристаллизовываются, оно остается прозрачным. Конечно, и кристаллы могут быть прозрачны, как слюда или горный хрусталь, но они редко встречаются в настолько больших кусках, чтобы можно было пользоваться ими, как стеклом. Слюда и горный хрусталь употреблялись уже много столетий тому назад, вместо стекла, но это возможно было лишь в очень ограниченном размере. Нагретые сплавы различных силикатов, фосфорнокислых и борнокислых солей, обладая свойством

при остывании превращаться в стекло, дают возможность его массового производства.

Без этого неприятного для химиков свойства силикатов—не кристаллизоваться—стекло было бы неизвестно человечеству. А без оконного стекла нельзя даже допустить возможность культуры в северных бедных солнцем странах. Надо только себе представить, как плохо приходилось нашим предкам, которые должны были довольствоваться маленькими отверстиями в стенах, прикрытыми деревянными ставнями. В лучшем случае свет мог проникать в их комнаты через малопрозрачные предметы, напр., рог, бычачий пузырь, тонкую кожу или полотно, промасленную бумагу и, может быть, в редких случаях, прозрачные минералы. Больше всего проникал солнечный свет через открытый дымоход над очагом. Иначе обстояло дело только в теплых странах, где, кроме исключительных случаев, не было надобности бояться холодного воздуха. Еще большую пользу принесло стекло в науке. Оно открыло доступ к исследованию бесконечного небесного пространства и чудес микроскопического мира. Без стекла немыслима современная материальная и умственная культура.

Приготовление стекла идет несомненно из Египта, где оно известно около пяти тысяч лет. Через финикийцев, способных к торговле и мореплаванию, а также через ассирийцев, перенявших искусство стекловарения, стеклянные заводы были занесены в Грецию,

где само это искусство не было известно до начала нашего летосчисления. Финикийцы и египтяне считались у греков большими мастерами стекольного дела и Александрия славилась своими стеклянными товарами. В Риме производство стекла в большом масштабе было поставлено только во времена Империи. Римские изделия доходили до отдаленного Востока. В Китае научились стекловарению только около средины V-го столетия. Хотя римское стекло очень ценилось, но оно все-таки далеко уступало современному. Оно было зеленоватым или желтым, как наши дешевые сорта, и, кроме того, было переполнено пузырями и комочками. Поэтому оно обыкновенно окрашивалось или делалось при помощи примесей непрозрачным и употреблялось, главным образом, для украшений, особенно для камей и мозаики. Стекло применялось правда, очень редко и для окон; раскопки в Помпее свидетельствуют об этом. Еще в первые столетия христианской эры стали пользоваться стеклом для церковных окон, но это стекло не было прозрачным и состояло из мелких цветных кусочков, пропускавших только мистический полусвет. Позднее началось стекловарение в Константинополе и на мусульманском Востоке. На Западе центром его была Венеция. В средние века оно сделало шаг назад. Когда с эпохой Возрождения начался новый подъем культуры, общий дух предприимчивости перенесся и на стекловарение и венецианская стекольная промышлен-

ность в XVI и XVII столетиях достигла необычайного развития. Из Италии это искусство перешло во Францию, которая пошла впереди в этой области человеческой деятельности. Одновременно обширное стекольное производство развилось и в Германии, особенно в Богемии. За последние полвека Германия стояла в этом отношении на первом месте. Теперь все культурные страны стоят приблизительно на одной высоте. Равным образом и в Швеции, где стекловарение развивалось медленным шагом, для него началась новая эра, и многие шведские стеклянные заводы могут теперь успешно соперничать с крупнейшими заграничными [1]).

Главное, что требуется для стекла,—это, чтобы оно не было кристаллическим и потому непрозрачным. Из простых силикатов кремнекислый литий (Li_2SiO_3) не может быть получен в виде стекла.

---

[1]) Стеклоделие возникло в России еще в XVII веке при Михаиле Федоровиче, но развилось позже при Петре Великом. Производились только простые сорта стекла (бутылочное, листовое, посудное). Производство в значительной степени удовлетворяло потребности страны, так как ввоз не превышал 12% общего потребления, при совсем незначительном вывозе. Специальные сорта стекла (оптическое, химическое) ввозились из-за границы. Общее количество выработанного стекла выражалось следующими цифрами: в 1913 году 11.200.000 пуд., в 1922 г. — 1.563.000 пудов, в 1923 г. — 3.767.000 пудов. *Н. Ш.*

Кремнекислый натрий Na_2SiO_3 легко кристаллизуется, но может образовать стекло при быстром охлаждении. То же наблюдается у силикатов кальция и бария: $CaSiO_3$, $BaSiO_3$. Напротив, не удается получить силикатов калия и свинца K_2SiO_3 и $PbSiO_3$ в кристаллическом состоянии. В смесях всех этих силикатов понижается их точка плавления и способность к кристаллизации. Кремнекислый натрий и магний (Na_2SiO_3 и $MgSiO_3$) каждый сам по себе кристаллизуется легко, но в смесях, содержащих примесь, по крайней мере, 20% того или другого, кристаллизации не наступает; уже при 10% примеси другой составной части кристаллизация идет очень трудно. То же явление дает кремнекислый кальций ($CaSiO_3$), который сам по себе очень трудно получается в виде стекла, но не может кристаллизоваться, когда к нему примешано 40% силиката калия (K_2SiO_3). Прибавление силиката алюминия также препятствует кристаллизации. Из всего этого видно, какую важную роль в стекловарении играют смеси. Все до сих пор полученные сорта стекла представляют собой смеси.

Наиболее важные простые силикаты суть следующие:

Силикат натрия (Na_2SiO_3). Он получается сплавлением соды (углекислого натрия) с кремневой кислотой (кварц) при 1000°. Кремневая кислота вытесняет угольную из соды и образует растворимый натрий. В расплавленном состоянии он растворяет кремневую

кислоту, и если сплав содержит не более двух молекул ее на одну молекулу силиката натрия, то он растворим в воде. Такие растворы называются растворимым стеклом. Если сгущать эти растворы, то кремневая кислота выпадает в виде студня. Их применяют, чтобы сделать хирургические бинты плотными, склеивать стекло или фарфор, наклеивать этикетки, которые не должны отставать, намокая. Кроме того, растворимым стеклом пропитывают горючие предметы для защиты от пожара, напр., театральные декорации. Растворы эти прибавляются иногда к фарфоровой массе. С мелом или окисью цинка растворимое стекло образует скоро затвердевающую, очень твердую замазку, которой склеивают разбитую фарфоровую или стеклянную посуду.

Силикат калия (K_2SiO_3) аналогичен силикату натрия, но более растворим и сильнее притягивает влагу (легче расплывается); он дороже и потому меньше употребляется.

Силикатов кальция существует три, содержащие одну, две и три молекулы окиси кальция (CaO) на одну молекулу кремневой кислоты. Силикат с одной молекулой извести ($CaSiO_3$) встречается в природе в виде минерала волластонита, входящего в состав нефелинового сиенита. Он находится около вулканов, где вулканическая масса приходит в соприкосновение с известняком. Другая форма этого соединения—псевдоволластонит—находится в кислых доменных шлаках.

Силикат кальция $2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4$ встречается также в шлаках доменных печей. При охлаждении он распадается в белый порошок. Он находится в цементах, обожженных при высокой температуре.

Самый богатый известью силикат $3CaO + SiO_2 = Ca_3SiO_5$ является составной частью цементов, затвердевающих под водой. Вероятно, силикат при этом частично распадается на оба своих компонента: известь и кремневую кислоту. Первая связывает воду с образованием гидрата окиси кальция (гашеная известь), последняя, вероятно, выделяется в виде студня и образует собственно замазку, связывающую цементные постройки. Известь постепенно затвердевает, притягивая углекислоту из воздуха или воды.

Силикат магния $MgO + SiO_2 = MgSiO_3$ очень распространен в природе в виде минералов, принадлежащих к пироксеновой и амфиболовой группе. В расстекловавшемся бутылочном стекле также находится пироксен.

Силикат магния с двумя молекулами магнезии (MgO) на одну молекулу кремневой кислоты — очень обыкновенный минерал перидотовой группы. Магнезиальные перидоты и пироксен разлагаются в присутствии воды и угольной кислоты и образуют различные продукты с содержанием магнезии, кремневой кислоты и воды. Самые важные из них — серпентин и туф. Сюда также относится и пѐнка.

Силикат алюминия $Al_2O_3+SiO_2$ известен в виде трех различных минералов: андалузит, дистен и силиманнит. Содержащий воду минерал есть ни что иное, как каолин, состоящий из 2 молекул SiO_2 и 2 молекул воды на одну молекулу окиси алюминия. Если каолин обжечь при 1400°, то он переходит в силиманнит и кремневую кислоту в форме тридимита (вода уходит при 500°). Поэтому настоящий фарфор содержит силиманнит и кремневую кислоту; это справелливо также для огнеупорных кирпичей и вообще для гончарных изделий, обжигаемых при высокой температуре.

Главнейшие сорта стекла представляют собой смеси этих силикатов с кремневой кислотой. Состав определяется свойствами, которые желают иметь у сплавов. Самое простое стекло есть застывший сплав полевого шпата, содержащего 6 молекул кремневой кислоты на одну молекулу окиси алюминия (Al_2O_3) и одну молекулу окиси калия. Из этого стекла делают стеклянные бусы. Если в этой смеси заменить окись алюминия одной молекулой извести, то получим т. н. богемское («бемское») стекло ($6SiO_2CaOK_2O$). Если опять заменить окись калия окисью натрия, то получается т. н. французское стекло. Если в богемском стекле заменить известь окисью свинца (PbO), то получится хрусталь ($6SiO_2PbOK_2O$). Эти составы и их смеси образуют наиболее употребительные сорта стекла. Часто

уменьшают содержание кремневой кислоты до 5 молекул SiO_2 на каждую молекулу щелочи; это дает более легкоплавкое стекло.

Кремневая кислота сама по себе может быть переплавлена в стекло, которое в виду его особенных физических и химических свойств очень ценится. Бойс (Boys) вытянул из него нити, которыми пользуются для подвешивания магнитных стрелок и т. п. в физических приборах, так как они не обладают т. н. остаточным кручением. Если повернуть предмет, подвешенный на металлической или стеклянной нити, выведя его этим из равновесия, то он, предоставленный самому себе, возвращается в прежнее положение не сразу, но только по истечении некоторого времени. Этого в высшей степени неприятного для физиков свойства нет у кварцевых нитей. Английский физик Вернон Бойс (Vernon Boys) ввел в употребление для физических приборов кварцевые нити. Чрезвычайно чувствительный гальванометр Эйнтговена (Einthoven) состоит в существенной своей части из посеребренной кварцевой нити. На химические сосуды, сделанные из кварцевого стекла, не действуют кислоты, за исключением фтороводорода и фосфорной кислоты. Они имеют еще то преимущество, что их можно очень быстро охлаждать, не опасаясь, что они треснут, как стеклянные. Кварцевое стекло расширяется очень мало от тепла, приблизительно на 54 миллионных доли при нагре-

вании на 100°, тогда как обыкновенное стекло расширяется при тех же условиях в 15 раз больше. Поэтому нагретое до красного каления кварцевое стекло, не трескаясь, выдерживает охлаждение водой. Кварцевая посуда часто применяется в лабораториях; особенно дешевые сорта ее из пузырчатого непрозрачного кварца. Прозрачный, как стекло, кварц, к сожалению, очень дорог и поэтому может употребляться лишь в исключительных случаях.

Горный хрусталь гораздо больше, чем стекло, пропускает ультрафиолетовые лучи и служит поэтому для различных оптических приборов.

Другие сорта стекла имеют переменный состав. Самое простое стекло, изготовленное из нечистых материалов—зеленое бутылочное стекло, окрашено, благодаря содержанию железа. Зеленое стекло содержит закись железа, желтое—окись железа.

Иногда в нем содержится довольно много окиси алюминия, а также окиси магния и марганца. Оконное стекло, благодаря содержанию закиси железа, обыкновенно слегка окрашено в зеленовато-голубой цвет. Прибавлением перекиси марганца, превращающей закись железа в слабо окрашенную окись, окраска ослабляется. На солнечном свету, скорее в рентгеновских лучах, это стекло приобретает красивую фиолетовую окраску силиката окиси марганца. Если нагреть довольно сильно такое окрашенное стекло, то окраска его пропадает, так как

окись марганца переходит в слабо окрашенную закись.

Химический анализ показывает, что оконное стекло в средние века соответствовало приблизительно современному бутылочному. Оно содержит иногда много окиси железа (3%) и очень сильно окрашено. Но и современное оконное стекло также несколько окрашено.

Лучшие сорта стекла содержат только следы железа и небольшое количество алюминия. Наименее чистые, дешевые сорта тюрингского стекла, а также и некоторые специальные сорта, не служащие для оптических целей, содержат значительно больше окиси алюминия, напр., перламутровое стекло Бодэна. Французские натровые стекла часто содержат немного окиси алюминия, богемское стекло—также, но в меньшем количестве.

Стекло плавится легче, и его твердость уменьшается, если содержание кали и натра, а также свинца увеличивается за счет извести, кремневой кислоты или глинозема. Но и прибавление борной кислоты или фтористой соли повышает плавкость. Легкоплавкие стекла, конечно, легче обрабатываются, чем тугоплавкие, однако они менее противостоят физическим и химическим воздействиям. Твердое химическое стекло содержит мало кали и натра, но зато более кремневой кислоты. Оно отличается тугоплавкостью и из него делают трубки для сожжения

органических веществ при элементарном химическом анализе.

Что касается оптических свойств, играющих большую роль в технике стекольного дела, то надо заметить, что стекла с содержанием свинца имеют более высокую преломляющую и рассеивающую способность, чем содержащие калий. Первые называются флинтгласом, вторые—кронгласом. Именно благодаря этим свойствам флинтглас походит на драгоценные камни. В этом отношении флинтглас превосходит горный хрусталь, а он в свою очередь превосходит кронглас. Внешний вид флинтгласа еще более улучшается при шлифовке и гранении. С дешевым натром, вместо калия, получают менее красивое стекло, чем хрусталь. Оно поэтому называется полухрусталем. Рассеивающая способность флинтгласа для различных цветов вдвое сильнее, чем у кронгласа. Благодаря этому, комбинируя линзы из обоих сортов стекла, можно достигнуть ахроматизма [1]) в оптических приборах, что является важным успехом в этой области. Клингенштирна (Klingenstierna) первый в 1754 г. доказал эту возможность. Легкий сорт флинтгласа имеет приблизительный состав, отвечающий формуле: $6SiO_2PbOK_2O$.

---

[1]) Т.-е. отсутствия разницы в преломлении для лучей различного цвета, а потому отсутствия неправильной окраски изображений. *Н. Ш.*

Увеличивая количество свинца за счет кремневой кислоты, получают тяжелые сорта флинтгласа с сильным преломлением и дисперсией; наиболее тяжел и сильнее всех преломляет чистый силикат свинца (22% SiO_2 и 78% PbO); заменяя калий в флинтгласе таллием, который по своим свойствам довольно близок к свинцу, и прибавляя висмут, еще более повышают светопреломляющую способность этого сорта стекла. Но такое стекло имеет тот недостаток, что оно легко получает царапины и плохо противостоит химическому воздействию.

Для подделки драгоценных камней применяют стекло, называемое «стразом», которое содержит много свинца и сравнительно мало кремневой кислоты; но его твердость много меньше, чем у драгоценных камней, и потому оно легко покрывается царапинами и теряет свой блеск.

Когда большой новатор в области конструкции оптических приборов Эрнест Аббе (Ernst Abbe) в Иене произвел вычисления, чтобы найти наилучший способ осуществить поставленные им задачи, то ему стало ясно, что это удастся только тогда, когда будут получены стекла, обладающие необходимыми для этого свойствами. Это должны были быть стекла, из которых можно было бы изготовлять линзы, не дающие побочной окраски, которые при сильном светопреломлении обладали бы слабой дисперсией или наоборот. В то время знали только два сорта опти-

ческих стекол: флинтглас и кронглас, и промежуточные между ними сорта. Но все это давало слишком мало материала для новых конструкций. «Годами занимались мы,—говорит Аббе про себя и своего сотрудника Карла Цейсса (Karl Zeiss),—кроме трезвой оптики, так сказать, фантастической оптикой; обсуждали конструкции с гипотетическим стеклом, которого вовсе не существовало, и мечтали об успехах, которые могли бы быть осуществлены, если бы можно было заставить производителей сырого материала заинтересоваться дальнейшими задачами оптики». Ставились опыты с жидкостями, имеющими нужные свойства и дававшими вполне удовлетворительные результаты, но эти опыты не могли быть перенесены в практику. Наконец, появился молодой доктор Шотт (Schott), который читал статьи Аббе по этому вопросу и посвятил себя совместной с ним работе. Были получены в малом масштабе по 20—60 граммов сплавов, в которых сочетались различные типы веществ, могущих образовать стеклянную массу. Сплавы исследовались спектроскопом на их оптические свойства. Прусское министерство просвещения поддерживало работу, и была основана знаменитая Шоттовская лаборатория для исследования стекла, которой через несколько лет удалось выработать целый ряд таких сортов, какие требовал Аббе. Таким образом создались условия для высокого совершенства микроскопа и вообще оптических

приборов. Но не довольствовались только этими большими успехами. Путем опытов были получены сорта стекла, которые обнаруживают ценные свойства при нагревании и удобны для производства термометров, не меняющих точку нуля с течением времени. Были получены сорта стекла без щелочи, в которых химик может сохранять кислые жидкости, не загрязняя их щелочью, извлекаемой ими из обыкновенного стекла. Было получено стекло, на которое не действует вода и из которого изготовлялись сосуды для перегонки чрезвычайно чистой дистиллированной воды, вместо применявшихся раньше платиновых аппаратов. Такое стекло удобно также и для контрольных трубок к паровым котлам, так как оно не протравляется и не разрушается водой. Были выработаны стекла, которые при 80% влаги в воздухе остаются полными изоляторами электричества; как можно себе легко представить, это стекло близко стоит к сортам без щелочи, предназначенным для химического употребления. Если ввести в стекло соединения легких элементов, то получится материал, сравнительно мало поглощающий рентгеновские лучи. Получили также стекла с ценными механическими свойствами: они оказались упругими и обладают большой твердостью и прочностью; их прочность позволяет изготовлять ртутные термометры до температуры в 450°, т.-е. на 100° выше точки кипения ртути, когда в термометрической трубке возникает

большое внутреннее давление. Предприятие Шотта имело такой успех, что принесло и финансовые выгоды.

Когда разразилась война и нарушила сношения между нациями, то враждебным Германии народам, а также нейтральным государствам, стало невозможно получать стеклянные товары с знаменитых немецких заводов, монополизировавших производство в этой области. Чтобы устранить возникнувшие затруднения, были основаны, особенно в Америке и Англии, большие заводы, которые должны были заменить немецкие изделия. Последнее удалось осуществить во многих отношениях, так как состав немецких стекол не был тайною. Среди новых стекол первое место занимает американский продукт, получивший название «пирекс-гласс» («Pirex-glass») и превосходящий, повидимому, по своим главнейшим качествам, все до сих пор известные сорта. Анализ этого стекла, произведенный в Бюро Стандартов в Вашингтоне, дал следующий результат:

Кремневой кислоты	80,5%
Борной кислоты	11,7%
Окиси алюминия	2,0%
Окиси натрия	4,4%
Окиси калия	0,2%
Окиси кальция	0,29%
Окиси железа	0,25%
	99,44%

Линейный коэффициент расширения равен для:

Стекло «пирекс»	0,00000334
Иенское стекло	0,00000479
Иенское твердое стекло .	0,00000603
Богемское стекло	0,00000760

Удельный вес стекла «пирекс» равен 2,25, а его точка плавления лежит очень высоко, при 750° С.

Вследствие малого коэффициента расширения это стекло может выдержать, не трескаясь, мгновенное повышение температуры на 200° и уступает в этом отношении только кварцу. Оно хорошо выдерживает и удары; стакан в 400 куб. сант., падая с высоты с 1,2 метра на деревянную подставку, не разбивается. На это стекло заметно не действует вода, соли и кислоты; даже фтористый водород действует медленно. Однако, подобно другим сортам стекла, оно не может противостоять действию едких щелочей.

Хотя непрозрачность и окраска считаются недостатками стекла, но, с другой стороны, изготовляют окрашенные и непрозрачные стекла для художественных целей (напр., церковные стекла). Наиболее употребительные краски для стекол суть: кобальт для синей окраски, железо — для сине-зеленой или желто-красной, золото—для пурпурной, медь с железом и олово — для кровяно-красной или сине-зеленой, хром — для зеленой или розовой, марганец — для фиолетовой, титан — для голубовато-красной или желтой.

Стекло, лежащее долго в земле, иризирует, что обусловливается частичным растворением стекла. Оно делается также иризирующим, если его кипятить несколько часов в разведенной соляной кислоте. На старых оконных стеклах наблюдается иногда такое явление благодаря растворяющему действию воды.

Если долго и сильно нагревать стекло, содержащее известь, то в нем появляются длинные кристаллические нити псевдо-волластонита (силиката кальция), и стекло приобретает внешний вид фарфора. Такое стекло называют «реомюровым», по имени Реомюра, впервые наблюдавшего это явление. Пробовали применить это стекло вместо фарфора, но это неудобно, так как оно легко бьется.

Стекло растворяет окись цинка в таких количествах, что она при охлаждении выкристаллизовывается в виде кремнекислого цинка в длинных иглах. Прибавлением кобальта или никкеля, которые поглощаются силикатом цинка, можно окрасить кристаллы в чистый синий или зеленый цвет; этим пользуются для фарфоровой глазури.

Авантуриновое стекло все пронизано красными кристалликами меди, выделившимися внутри всей массы. Они образуются, когда в стекле находится закись железа и окись меди. Во время охлаждения первая восстановляет окись меди силиката до металла, выделяющегося в кристаллическом состоянии.

Выше было сказано, что силикат кальция входит в состав цемента. Но еще римляне для постройки своих знаменитых водопроводов употребляли вулканический материал, похожий на пемзу и называемый «пуццолан»'ом. И вот известный инженер Джон Смитон (John Smeaton) получил от английского парламента поручение выстроить маяки на утесах английского канала, открытых ветрам и волнам. Предварительно были сделаны опыты с деревянными постройками, но они очень быстро разрушались. Поэтому Смитон стал искать материал, который, будучи обожжен, а потом смочен, в противоположность обыкновенной извести, затвердевал бы под водой; в Корнуэльсе ему удалось найти глинистый известняк, обладавший этим свойством. Смешиванием этой гидравлической извести с пуццолановой землей Смитон получил в 1756 г. цемент, на котором и был построен знаменитый Эдистонский маяк. Этот цемент назывался первоначально романским. Однако, пуццолан был дорог, и стали искать известняк, который без всякой прибавки, одним обжигом, давал бы цемент. Много раз находили такие известняки, и было взято много патентов на различные методы приготовления цемента; самый важный из них получил в 1824 г. каменщик Аспдин (Aspdin) в Лидсе. Он назвал свой цемент портландским, так как ему казалось, что он после затвердевания походит на очень ценившийся тогда строительный материал—портландский камень. Исходным материалом служила богатая

кремнекислотой глина и известняк, которые подвергались обжигу в печи. Однако, скоро нашли, что получающаяся таким образом температура слишком низка и надо повысить ее настолько, чтобы достигнуть частичного плавления массы. Теперь мы знаем, что она должна быть достаточно высокой для того, чтобы образовался силикат с тремя молекулами извести. Производились и дальнейшие опыты с различными смесями и температурами обжига, и они повели к улучшению продукта. Портландский цемент далеко превосходит другие сорта и думали даже, что лучшего и получить нельзя. Позднейшие усовершенствования касались главным образом механической обработки сырых материалов, которая стремилась к тесному смешению составных частей, путем энергичного размола в тонкую муку. Главнейшие составные части этого цемента суть: глина, известь и кремнекислота; обыкновенно к этому присоединяется еще железо и магнезия, которые не бесполезны для смеси. Все эти вещества, кроме извести, находятся также в шлаках доменных печей, и потому эти последние с прибавкой извести перерабатываются часто на цемент. Вначале производство цемента сосредоточивалось главным образом в Англии, затем в Германии, а теперь на первом месте стоят Соединенные Штаты Северной Америки.

Состав лучшего американского портландского цемента по Миду (Meade) таков:

Известь (CaO)	63,5%
Кремнекислота (SiO_2)	22,5%
Глинозем (Al_2O_3)	7,5%
Магнезия (MgO)	2,5%
Окись железа (Fe_2O_3)	2,5%
Сульфаты (K_2SO_4 и Na_2SO_4) .	1,5%

Последние три вещества не являются необходимыми составными частями, но они понижают температуру обжига не менее, чем на 225°, с 1650° до 1425°, что ведет за собой большую экономию топлива; она гораздо выгоднее, чем вызываемая этой прибавкой некоторая потеря в прочности. Благодаря этой примеси цемент получает зеленовато-серую окраску; без нее он бывает чисто белым.

Цемент исследовался многими. Главнейшие результаты опубликованы крупными учреждениями Америки: Бюро Стандартов и Геологической лабораторией Института Карнэджи—оба в Вашингтоне. По анализам, произведенным в последнем Институте, обожженный продукт содержит приблизительно:

45%	силиката кальция состава . . .	($3CaO$) SiO_2
35%	„ „ „ . . .	($2CaO$) SiO_2
20%	алюмината кальция „ . . .	($3CaO$) Al_2O_3

Примеси не принимались во внимание.

По американскому методу богатая кремневой кислотой глина тонко размалывается и отмучивается так же, как и известняк. Смесь обоих размалывается в шаровых мельницах, и полученная мука анализи-

руется; если надо, состав ее исправляется. Масса обжигается во вращающейся печи. Она состоит из слабо наклоненной, выложенной внутри огнеупорными кирпичами стальной трубы длиною в 18—45 метров и диаметром в 1,5—2,5 метра. Труба покоится на шкивах и при помощи зубчатой передачи приводится в медленное вращение. В верхний конец равномерно засыпают обжигаемый материал. Благодаря медленному вращению трубы он постепенно ссыпается вниз в течение около 1,5 часов, между тем, как навстречу ему пропускается ток воздуха с горящим угольным порошком. Таким образом, в нижнем конце трубы масса достигает температуры в 1425° и, наконец, выпадает в приемник. Процесс происходит непрерывно: постоянно подается сверху сырой материал, подогреваемый восходящими горячими газами, и внизу высыпается готовым. Процесс обжига можно изобразить следующей схемой:

Сырой материал.		1000°
Известняк ($CaCO_3$)		Известь (CaO)
Влажная глина, содержащая кремнекислоту	AlO_3, SiO_2, H_2O	Глинозем (Al_2O_3)
		Кремнекислота (SiO_2)

1000°—1335°

CaO

$5CaO \cdot 3Al_2O_3$

$2CaO \cdot SiO_2$

$3CaO \cdot Al_2O_3$

1335°—1450°	1450°—1650°	Обожженный продукт по охлаждении.
CaO $3CaO \cdot Al_2O_3$ $2CaO \cdot SiO_2$ $3CaO \cdot SiO_2$ сплав	CaO $2CaO \cdot SiO_2$ $3CaO \cdot SiO_2$ сплав	$2CaO \cdot SiO_2$ $3CaO \cdot SiO_2$ $3CaO \cdot Al_2O_3$

Цемент, обожженный из нечистой глины, содержит: 36% (3CaO) SiO_2, 33% (2CaO) SiO_2, 21% (CaO) Al_2O_3 и 10% других составных частей (ср. вышеприведенный анализ Мида).

Часто бывает, что температура обжига недостаточно высока; тогда содержание весьма ценного силиката с 3 молекулами извести уменьшается. Иногда в таком цементе находится свободная известь, которая очень вредит, если присутствует в сколько-нибудь значительном количестве, так как она поглощает воду и при этом набухает, разрывая сделанную на этом цементе кладку.

Обожженная масса тонко размалывается и тогда цемент готов для продажи.

Смоченный водой цемент образует затвердевающую массу. Переход из состояния кашицы в твердое тело называется «схватыванием» и происходит в несколько часов. За этим следует дальнейшее медленное затвердение, которое длится иногда целый год. Силикат кальция (2CaO) SiO_2 схватывает очень медленно и по-

тому считается менее ценным. Соединение $(3CaO)$ Al_2O_3, напротив, схватывает и затвердевает быстро но оно несколько растворимо в воде и потому менее прочно и долговечно. Силикат $(3CaO) SiO_2$ схватывает и затвердевает несколько менее быстро, чем соединение алюминия. Это—единственный из трех компонентов, который сам по себе образует твердую массу; она в смысле твердости может поспорить с затвердевшим портландским цементом. Роль схватывающих и закрепляющих веществ, образующихся из составных частей цемента, играют аморфные, студенистые массы,—вероятно, студенистая кремневая кислота и окись алюминия. Из них первая, несомненно, обладает большой способностью к схватыванию. Схватывание студенистой кремневой кислотой наблюдается в природе при образовании песчаника из склеенных аморфной кремнекислотой кварцевых зерен.

На основании сказанного выше можно было бы думать, что получится лучший цемент, если нагревать совместно известь и кремнекислоту в правильном соотношении, отвечающем образованию $(3CaO) SiO_2$. Но для этого нужна была бы такая высокая температура (до 1700^0), что ее трудно было бы получить экономическими способом. Если бы нашелся удобный плавень, который позволил понизить температуру на 200^0—300^0, то задача была бы решена.

Применение цемента, ввиду развившихся за последние десятилетия бетонных построек, чрезвы-

чайно возросло. В одних только Соединенных Штатах в 1915 году потреблено 15 миллионов тонн на сумму приблизительно в 125 миллионов долларов. Сорок лет тому назад потребление было совсем незначительно. Бетонная стройка для больших зданий приобретает все более первенствующее значение [1]).

---

[1]) В виду возрастающего потребления цемента не лишне обратить внимание на тот существенный с точки зрения технической экономики факт, что портландский цемент требует значительной затраты топлива для своего обжига, а именно 4,5—3,5 пудов 7000—калорийного топлива на десятипудовую бочку. Поэтому в некоторых случаях в качестве замены дорогого портландского цемента могут играть роль другие цементирующие вещества, особенно «гидравлический гипс» т.-е. естественный гипс—$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, обожженный при температуре 900°—1000° и затвердевающий при обратном образовании кристаллогидрата. Схватывание этого гипса по исследованиям Глазенаппа и П. П. Будникова зависит от присутствия свободной окиси кальция CaO. Дальнейшие работы Будникова привели к получению цемента, не требующего никакого обжига. Таковым является мелко размолотая безводная сернокислая соль кальция, встречающаяся в природе в виде «ангидрита». Эта разновидность сама по себе не присоединяет воды и не схватывает, но приобретает эту способность в присутствии различных солей и кислот, особенно кислого сернокислого натрия, который действует в небольшой примеси (1%). Крепость ангидритового цемента не уступает обычным цементам. В виду дешевизны исходных продуктов и легкости их переработки ангидритовый цемент может иметь большое практическое значение *Н. Ш.*

В последнее время много раз делали попытки добывать калий из калийных силикатов—калийной слюды и особенно из калийного полевого шпата. Если нагревать одну весовую часть калийного полевого шпата с тремя частями известняка в течение часа до 1300°—1400°, то окись калия улетучивается из массы и осаждается при охлаждении паров в виде тонкого порошка; остающаяся масса, будучи размолота, может употребляться вместо портландского цемента Прибавление хлористого кальция ускоряет процесс; того же результата, вероятно, можно достигнуть при помощи других плавней.

Применяемые для производства цемента глины содержат обычно немного окиси калия, и так как температура обжига приближается к 1400°, то можно было бы ожидать, что окись калия будет улетучиваться и уходить, в виде пара, с дымовыми газами. В Америке нашли, что это действительно имеет место, и уловили улетучивающуюся окись калия. Однако, промежуток времени, в течение которого масса сохраняет нужную температуру выше 1300°, настолько короток, что процесс не успевает пройти до конца, и можно поэтому получить лишь некоторую долю наличной окиси калия.

Добывание окиси калия из силикатов, особенно из полевого шпата, занимало многих изобретателей и было взято более ста патентов на методы, аналогичные вышеописанному. Но, повидимому, вопрос

еще не разработан настолько, чтобы иметь большое экономическое значение.

Химик Уильям Росс (Willam Ross) в Вашингтонском университете в быстро развивающемся городе Сиаттль (на крайнем северо-западе Соединенных Штатов) исследовал этот вопрос и видоизменил описанный процесс, который теперь, повидимому, много обещает. Он пытался сначала выделить окись калия из полевого шпата водяным паром при температуре 500° и громадном давлении в 1450 атмосфер. Этот опыт оказался неудачным. После этого он нагревал полевой шпат с известью в воде при 300° и под давлением пара приблизительно в 90 атмосфер и нашел, что при этом большая часть окиси калия извлекается из полевого шпата и растворяется в воде. Эта часть тем значительнее, чем больше прибавляется извести по отношению к полевому шпату, так что при двойном количестве извести против полевого шпата, практически говоря, извлекалось из последнего все содержание калия. Он взял тогда такое количество извести, что остающаяся после выщелачивания калия масса имела приблизительно тот же состав, как смесь для портландского цемента (хотя полевой шпат содержит на 25% меньше кремнекислоты по сравнению с глиной, но это не имеет большого значения). Опыты ставились при различных температурах. При этом оказалось, что уже при температуре в 200° и соответственном давлении в 16 атмо-

сфер можно извлечь 93% наличной окиси калия Выход увеличивается с повышением температуры, но преимущество работы при такой низкой температуре, как 200°, настолько велико, что повышение температуры практически нерационально. Было бы сравнительно легко сначала извлечь из полевого шпата калий, а затем остаток применить для производства цемента и выработать, таким образом, выгодный технический метод.

Производства, основанные на использовании силикатов, захватывают широкую область техники. Ценность ежегодно производимых в этой отрасли промышленности товаров не может быть точно учтена. Но разница ввоза и вывоза, например, для Германии показывает, насколько их производилось больше внутренней потребности этой страны. В 1913 г. для глиняных изделий она выражалась цифрой в 107 миллионов марок, для стеклянных—129 миллионов марок и для цемента, который вследствие низкой цены менее других выдерживает стоимость перевозки, все-таки—в 33 миллиона марок [1]).

[1]) Производство цемента в России развилось к концу прошлого столетия и в начале нынешнего. Среди европейских стран Россия занимала по производству цемента третье место после Германии и Англии и шла несколько впереди Франции. В 1913 году общее производство портландского цемента в России равнялось 9.981.000 бочек (по 10 пудов), в 1922 году—950.000 бочек, в 1923 году—1.250.000 бочек. *Н. Ш.*

Глава VI.

Химия земной коры.

После того, как мы рассмотрели техническое значение важнейших минералов, из которых главным образом состоит твердая земная кора,—кремневую кислоту и силикаты, мы можем теперь перейти к обсуждению тех превращений, которые претерпела, вероятно, эта кора с течением времени.

Удельный вес земли определен точными вычислениями и найден равным 5,52. Это может показаться странным, так как каменные породы, из которых состоит земная кора, имеют удельный вес не более, чем 2,6. Единственное объяснение этому дает предположение, что внутренние, окружающие центр земли области имеют еще больший удельный вес, чем 5,6: давно уже принимают, что ядро земли состоит главным образом из железа, удельный вес которого равен 7,9. Хладни (Chladni) впервые в 1794 году высказал такое предположение, основываясь на том, что метеориты состоят главным образом из железа (а также, опи-

раясь и на данные земного магнетизма). Позднее путем спектрального анализа доказали, что железо образует, повидимому, главную массу солнца. Вместе с алюминием, железо является, кроме того, главнейшей металлической составной частью твердой земной коры. Мы принимаем поэтому, что ядро земли состоит, вероятно, из расплавленных металлов, среди которых первое место занимает железо. Ядро это составляет больше половины всей массы земли. Над ним лежит более легкая оболочка, состав которой отвечает приблизительно вулканическим, каменным породам. В самых глубоких частях ее преобладают тяжелые силикаты железа, магния и алюминия. Выше идут более легкие породы, в которых железо заменено легкими металлами—кальцием, калием и натрием, а в самых наружных слоях находятся наиболее легкие породы, богатые свободной кремневой кислотой. Вероятно, за исключением этих верхних застывших слоев, другие находятся в расплавленном состоянии. Такие расплавленные массы подобны лавам, выбрасываемым вулканами, и носят название магмы.

Анализы продуктов, выделяемых вулканами, дают нам представление о составе магмы. Среди них находятся в большом количестве газы, попадающие в воздух и уже потому представляющие для нас интерес, что они влияют на состав воздушного моря. Состав этих газов многократно служил предметом исследования. Среди наиболее ранних находим иссле-

дования знаменитого химика Бунзена (Bunsen) (1811—1899), который во время поездки в Исландию изучал там вулканические испарения. Он нашел в них, кроме обычных газов воздуха, еще сернистый газ, углекислый газ, сероводород и водород. Последние три в значительном количестве, и в наибольшем количестве, без сомнения, водяной пар. Французский химик Брюн (Brun) возражал против того, что вода может входить в состав газов, непосредственно выбрасываемых вулканами из внутренних частей земли. Он утверждал, что собирающийся над вулканами водяной пар, который при извержениях сгущается в проливные дожди с каплями, черными от вулканической золы, происходит от дождевых и грунтовых вод; но исследования Дэя (Day) и Шеферда (Schepherd) над газовыми извержениями вулкана Килауэа на Сандвичевых островах установили, что это не верно и что вода, главным образом, происходит из магмы. Эта вода содержит различные соли — фтористые и хлористые, а также сернистую кислоту. В вулканических испарениях обычно находятся также пары хлористого водорода. Предполагают, что он образуется действием воды на хлористые металлы, превращающиеся при этом в окислы. При ослаблении вулканической деятельности, вместо сильно кислых газов—хлороводорода и сернистого газа,—появляются сероводород и углекислый газ, которые, вместе с водяным паром, становятся преобладающими. Углекислый

газ выделяется также из фумарол[1]) и источников в местностях, в которых вулканическая деятельность сильно ослаблена, напр., в области Эйфелевых гор в Германии. Конец вулканической деятельности, обычно, завершается выделением воды в виде паров или в жидком состоянии. Водород, выделяемый вулканами, например, из Килауэа, обыкновенно сгорает, попадая на воздух. Если же вулканическая деятельность ослабевает и, следовательно, температура понижается, то водород может и не сгорать. Во многих вулканических испарениях нашли также болотный газ. Несомненно, он тоже сгорает вместе с водородом, попадая на воздух, если только температура кратера достаточно высока. В горячих вулканических газах встречаются часто хлористые, а иногда и фтористые и сернокислые соединения тяжелых металлов, особенно железа и меди, кроме того, хлористый алюминий и натрий и в небольшом количестве соли калия. В вулканических газах находится иногда борная кислота. Часто на месте выхода вулканических газов отлагается сера, как, например, в Сицилии. Она образуется действием сернистого газа на сероводород или окислением последнего.

Многие каменные породы, например, гранит, застыли глубоко под землей и не могли поэтому выделить содержащихся в них газов; эти последние

---

[1]) Места выделения паров из расселин в земле. *Н. Ш.*

остались заключенными в них. Если разбить такой камень и нагреть осколки, то газы выделяются. Иногда газов содержится так много, что камень взрывается при обработке молотком. Это наблюдается у характерно окрашенного в красный цвет кварца из Бранчвилля в Коннектикуте в Соединенных Штатах Сев. Америки. Содержащийся в нем газ на 98% состоит из углекислоты, остальное—из азота и следов других газов. Граниты и гнейсы выделяют от 2,5 до 7, иногда до 18 объемов газа по сравнению с своим собственным. Этот газ состоит, главным образом, из водорода и углекислоты, а также из болотного газа, окиси углерода, азота и сероводорода. О воде обыкновенно не упоминают, хотя она образует главную составную часть. Готье (Gautier) вычислил, что один кубический сантиметр исследованного им гранита, нагретый до 1000°, выделил бы 20 литров газов и 89 литров водяного пара при температуре в 1000° и атмосферном давлении.

Подымающиеся из вулканов пары действуют обыкновенно на окружающие горные породы и, благодаря этому, выделяется содержащаяся в них углекислота (из известняков) и сероводород (из сернистых соединений).

Температура жидкой лавы очень высока. Дэй измерил ее на Килауэа и нашел равной во внешних слоях 1000° С. Глубже она, конечно, еще выше, о чем можно заключить по кристаллизующимся из лавы ми-

нералам, которые находились там в расплавленном состоянии и температура плавления которых различными исследователями найдена равной 1100°—1500° С.

Застывшая магма образует так назыв. **плутонические** и **вулканические** породы. Первые, образовавшиеся вначале, отложились на больших глубинах, последние, более поздние—близко к поверхности [1]). Как указывалось выше, последние отличаются от первых, между прочим, тем, что магма, из которой они произошли, выделила содержавшиеся в ней газы. Смотря по условиям затвердевания, особенно скорости, с которою протекает этот процесс, образуются стекловидные или кристаллические массы. Между двумя крайними пределами—стекловидными и кристаллическими породами—существует целый ряд переходов. Для кристаллических пород можно установить, какие минералы в них содержатся и в каких соотношениях. Клэрк (Clarke) дает следующие цифры:

Полевые шпаты составляют 59,5%, роговая обманка и пироксен 16,8%, кварц 12%, слюда 3,8%; остальные 7,9% слагаются из минералов, встречающихся в горных породах в незначительных количествах. Полевые шпаты образуют главную массу,

---

[1]) Правильнее, пожалуй, было бы предположить, что первыми отложились и застыли более поверхностные породы. *Н. Ш.*

за ними идут силикаты, содержащие железо и магний, на третьем месте стоит чистый кварц.

Если эти породы приходят в соприкосновение с воздухом и водой, то они претерпевают медленное разложение, которое может быть механическим и химическим. К механически действующим агентам принадлежат следующие: глетчеры шлифуют лежащие под ними скалы при содействии двигающихся с ними вместе валунов, гальки и песка. Из этого измельченного материала наиболее грубые куски отлагаются на нижнем краю ледника, тогда как мелкие уносятся образующейся при таянии льда водой, которая от этого становится молочно-мутной. Таким же образом разламываются и измельчаются волнами береговые скалы, а горные породы разъедаются действием стекающих по ним вод. Вода, проникающая в расселины утесов, замерзает при низкой температуре, раздвигает их и откалывает большие и малые осколки. Ударяющийся о скалы песок, приносимый ветром, шлифует их так, что они с течением времени становятся иногда похожими на развалины построек. Это наблюдается особенно часто в песчаных пустынях, где растительность не укрепляет песка. Растения, произрастающие на скалах, пускают свои корни в расселины и трещины и также содействуют их разрушению.

Однако механические действия не идут так далеко, как химические. До известной степени можно счи-

тать механическое разрушение за подготовку химического, так как первое создает большую поверхность взаимодействия. Химические действия исходят главным образом от воды и от растворенных в ней веществ. Из воздуха вода поглощает кислород и углекислый газ. В то время, как воздух содержит только 21 % кислорода и 0,03 % углекислого газа, газы, поглощенные дождевой водой, содержат при 0° около 34 % кислорода и 3 % углекислоты. При 25° содержание кислорода несколько ниже 34 %, а содержание углекислоты уменьшается до 2 %. Когда дождевая вода падает на землю, то она очень медленно отдает растворенные в ней газы; Лепсиус (Lepsius) доказал, что содержание кислорода на 25 метров под землей равнялось все-таки 1/3 того, которое было на поверхности. Углекислота также поглощается почвой, но не удается определить, сколько ее поступает из дождевой воды. Проникший в почву кислород образует там с органическими веществами кислоты — гуминовую и угольную.

Важным процессом является также окисление сернистого железа (пирита) в сернокислую окись железа, которая распадается на серную кислоту и окись железа. Образующаяся свободная серная кислота действует на минералы, находящиеся в почве, и превращает их в сернокислые соединения.

Нет такого силиката, который совсем бы не растворялся в воде. Вследствие такого растворения выде-

ляется кремнекислота и образуется гидрат со щелочной реакцией. Уже давно известно, что многие минералы, смоченные водой, дают щелочную реакцию с реактивной бумагой, употребляемой химиками,— лакмусовой бумагой. Растворение в воде сильно повышается присутствием в ней угольной кислоты. Угольная кислота соединяется с освободившимися основаниями в двууглекислые соли, которые сравнительно легко растворимы. Поставлено было много опытов для определения растворимости различных минералов в чистой и в содержащей углекислоту воде. Уже в 1848 г. С. Б. и Р. Э. Роджерс (S. B., R. E. Rogers) нашли, что измельченная роговая обманка после 48-часового действия на нее водой, содержащей угольную кислоту, дает 1 % растворения. Такие же опыты Р. Мюллера (R. Müller) (1877) показали, что истертый в порошок калийный полевой шпат после 7-недельной непрерывной обработки водой, содержащей угольную кислоту, отдает ей $1\frac{1}{3}$% своего содержания калия вместе с 0,14% глинозема и 0,155 % кремнекислоты. Этот результат свидетельствует о том, что полевой шпат, состоящий из глинозема, кремнекислоты и окиси калия, частично превращается в продукт, содержащий, кроме поглощенной воды, только глинозем и кремнекислоту; этот продукт есть ни что иное, как каолин. Из других полевых шпатов образуется боксит или латерит, причем кремнекислота отделяется от глинозема, и этот

последний остается смешанным с водной окисью железа, которая сообщает латериту, часто встречающемуся в теплых странах, сильное красное окрашивание. Боксит—очень важный минерал, он дает исходный материал для добывания алюминия. Наиболее легко извлекаются водой из силикатов, по данным Мюллера, известь, магнезия, окись железа и окиси щелочных металлов. Они растворяются в воде в виде двууглекислых солей, уносятся ею и часть их, теряя половину своей угольной кислоты, отлагается снова и образует, таким образом, отложения известняков, доломитов, бобовой руды. Такие опыты произведены с олигоклазом, роговой обманкой, оливином и серпентином. Опыт с апатитом в порошке показал, что значительное количество (около 2%) фосфорной кислоты, а также извести перешли из него в раствор. Равным образом и из магнитного железняка углекислая вода извлекает 1%—2,5% окиси железа. Во всех этих опытах действие длилось 7 недель.

Таким образом, дождевая вода, содержащая угольную кислоту, вызывает растворение целого ряда веществ, в том числе извести, магнезии, щелочей, окиси железа, в виде углекислых солей, и удаляет их с места нахождения. Окись железа скоро выпадает в виде лимонита (болотная железная руда), остальные, вместе с частично растворенной кремнекислотой, уносятся потоками дальше. Все, что остается на месте, связывает воду, и, таким образом,

полевой шпат превращается в кварц и каолин, боксит или латерит, а магнезиальные породы переходят в тальк и серпентин. Кварц большею частью остается на месте в виде кварцевого песка.

Насыщенная минеральными веществами, проникающая в почву вода уносит часто с собой органические вещества, действующие восстановительно, и может превратить обратно сернокислое железо в сернистое. Гуминовые кислоты образуют с окисью железа твердые массы, иногда в виде водонепроницаемых слоев. Щелочи, растворенные в проникающей в почву воде, могут вызывать значительное растворение кремневой кислоты, и она может склеивать песчинки, образуя новые породы взамен старых, разрушение которых повсеместно и непрерывно идет на поверхности земли.

Речные потоки уносят с собой не только растворенные вещества, но также и много взвешенных частиц. Самые грубые из них, камни и гравий, осаждаются на дне самих рек. Они так же, как и песок, уносимый к устью, представляют собой куски разрушенных пород, но среди них преобладает кварц, так как остальные частично выщелачиваются и в соединении с водой уносятся в виде раствора или взвеси; последняя содержит главным образом каолин и окись железа. Осевшая на дно взвесь образует ил. Взвесь, происходящая из пород, измельченных глетчерами, не отличается еще по составу от исходных

пород. Ледники своим льдом и низкой температурой предохраняют их от действия кислорода воздуха и углекислоты. Образовавшийся таким образом ил содержит значительное количество растворимых составных веществ, часто известь и другие соединения. Это справедливо и для особого вида породы—л ё с с а, имеющего воздушное происхождение, т.-е. продукта действия ветра в сухих местностях. Лёсс характеризуется острой формой своих частиц в противоположность таким, которые окатаны в воде, а также своею пористостью.

Наконец, растворенные вещества вместе с тончайшей взвесью попадают в море. Взвесь оседает недалеко от берега, если не уносится дальше быстрыми течениями, как, например, китайскими реками в Желтое море или Амазонкой в Атлантический океан. Осаждение взвесей облегчается солями, со держащимися в морской воде. На дне морском собирается также большое количество вулканической золы и осколков пород, которые уносятся далеко в море ледяными горами. Для образования морского дна имеет значение также постепенно в течение веков осаждающаяся космическая пыль. Соли кальция и магния, а также силикаты, уносимые в море, усваиваются организмами, раковины и скелеты которых в конце-концов также осаждаются и образуют отложения. Наиболее мощны они около берегов, где накапливаются остатки кораллов и раковинных

животных, снова измельчаемые волнами в песок. На больших глубинах лежат слои, содержащие кремнекислоту и образуемые диатомеями и радиоляриями, а также известковый ил, состоящий из панцырей глобигерин и птеропод. Все эти живые существа живут в верхних слоях и после отмирания оседают на дно. Большая часть морского дна покрыта красным илом, состоящим из 60% кремнекислоты, 16% глинозема, 10% окиси железа, кроме того, магнезии, извести, окиси калия и натрия. Этот состав отвечает приблизительно составу вулканической породы— диабаза. Знаменитый океанограф сэр Джон Муррей (John Murray) приписывает этому красному илу вулканическое происхождение.

Рассмотренные нами разрушения и разложения вулканических и плутонических пород имеют громадное значение для существования жизни на земле, так как благодаря им образуются рыхлые поверхностные слои почвы. Они состоят, главным образом, из песчаной и глинистой земли со всевозможными переходами между той и другой. В этих почвах находится еще значительная часть неразложившихся минералов вместе с известью и магнезией, которые необходимы для растений, а, следовательно, и для жизни животных. Из таких рыхлых масс могут снова образоваться плотные породы под большим давлением, при высокой температуре или при содействии склеивающего, цементирующего материала.

Таким образом получается песчаник из песка, сланец из глины, известняк из мела или известкового песка. Между всеми этими породами существуют, конечно, всевозможные переходы.

Чтобы песок превратился в песчаник, в него должно попасть цементирующее вещество. Шарообразные песчинки равной величины при тесном соприкосновении оставили бы между собой 25% общего пространства свободным. При крупинках неправильной формы свободное пространство будет еще больше, если только его не займут песчинки более мелкого размера. Но в действительности этого и не бывает. Текучая вода отбирает зерна и откладывает их по их величине—одинаковые вместе. Поэтому вода, проникающая в песок, находит для себя большой свободный объем. Эта вода содержит много растворенных и взвешенных веществ, они могут отложиться между песчинками и образовать цементирующую массу. Большею частью такую роль играют растворенные кремнекислота и углекислый кальций, или же другие соли кальция—сернокислая, фосфорнокислая и фтористая,—или, наконец, гидраты окисей железа и алюминия, или глина и пемза. Цементирующих масс может быть меньше, но иногда и больше, чем самого песка, и в зависимости от того, насколько они заполняют промежуточное пространство, получаются песчаники более или менее плотные. Бывают случаи, когда цементирующее вещество кристалли-

зуется и включает в себя отдельные песчинки. В Фонтенебло встречается кристаллический известняк со включением от 50% до 95% песка. Состав песчаников зависит, конечно, от природы исходного песка, который может быть чистым кварцем или смешан с полевым шпатом или слюдой, но состав также зависит и от того, чем песок склеен.

Породы, состоящие из склеенных больших обломков камней, называются конгломератами, например, пуддинговый камень, брекчии и т. д.

Удивительную форму кремневой породы представляет собой кремень, съигравший большую роль в истории культуры. Можно себе представить, что кремневый ил, лежащий на морском дне, постепенно затвердел, благодаря прониканию в него растворенной кремневой кислоты, кристаллизующейся между раковинами и скелетами отмерших диатомей и радиолярий. Кремень не аморфен, как неоднократно утверждали, но мелко кристалличен. Иногда предполагали, что кремень отложился на старых известковых раковинах, известь которых постепенно растворилась и заменилась кремневой кислотой. Такие превращения известны в Тампа во Флориде; они до известной степени напоминают окремнелые леса в Египте и Аризоне, где раствор кремневой кислоты проник в стволы деревьев и вытеснил органические вещества. На многих образцах кремня ясно видно наложение кремневой кислоты на кремневые иглы морских губок. Повидимому,

так и образовалось большинство кремневых включений в меловых отложениях: кремневая кислота постепенно вытеснила известковую массу, заключенную между кремневыми иглами скелетов.

Если очень тонко измельченный материал, особенно содержащий глину, подвергается высокому давлению, то образуется слоистая порода, так наз. сланец (шифер). В этом случае присутствие цементирующего средства не обязательно, но возможно. По предположению Ле Шателье, пластичность глины зависит от тонко пластинчатого строения ее частиц. Вероятно, капиллярные силы удерживают их вместе и препятствуют воде проникать между ними и разъединять их. Благодаря высокому давлению соприкосновение между частицами глины делается более тесным и происходит их соединение. Вода вытесняется из промежутков, и сланец готов. Высокая температура ускоряет этот процесс. При этом многие минералы выкристаллизовываются, например, хлорит и слюда, а также и различные углекислые соли.

Известняки образовались, главным образом, живыми организмами. Углекислый кальций может, конечно, выделяться из воды, в которой растворен двууглекислый кальций при удалении из нее избытка углекислоты. Из таких отложений образовались сталактиты в пещерах и известковых горах, а также известковые напластования — туф — около источников, особенно горячих, например, в знаменитом Иеллоустонском На-

циональном парке в Америке. Такие же отложения могут образоваться и в море, но все они не имеют большого значения. В большинстве случаев известь отлагается живыми организмами. Ферд. Кон (Ferd. Cohn) наблюдал, что многие водоросли, харовые и мхи в водопаде в Тиволи, покрываются известковыми раковинками. Он объясняет это предположением, что эти растения поглощают углекислоту из воды и тем лишают ее возможности удерживать в растворе углекислую известь. Штейнман (Steinmann) указал на возможность другого процесса. Живущие в воде живые существа выделяют белковые вещества, которые разлагаются и образуют аммиачные продукты. Они связывают избыток углекислоты, входящий в состав двууглекислых солей, благодаря чему образуются нерастворимые средние углекислые соли. Поэтому водоросли и особенно морские животные покрываются известковыми раковинами.

На коралловых рифах можно проследить различные стадии образования известняков. Рядом с живыми кораллами лежат отмершие куски, которые волнами измельчаются в коралловый песок, и там, где он лежит защищенным от волн, можно видеть, как он цементируется в сплошную породу кристаллизацией углекислого кальция на поверхности соприкосновения отдельных зерен. Эта кристаллизация является следствием стремления к уменьшению поверхности соприкосновения между водой и твердым телом.

В конце-концов образуется твердый утес, в котором еще можно отличить остатки прежних кораллов.

Спринг (Spring), поставивший много опытов над получением твердых тел при сдавливании порошков, подвергнул сухой порошок известняка давлению в 6000—7000 атмосфер и получил через 17 лет твердый кусок, похожий на кристаллический известняк. Процесс протекал бы, конечно, скорее, если бы порошок был влажным.

Известняк принадлежит к важнейшим сырым материалам химической промышленности. При нагревании он теряет углекислоту. При 900° выделяющаяся углекислота достигает давления одной атмосферы. Можно поэтому сказать, что выделение углекислоты подобно кипению воды, когда давление пара превышает внешнее атмосферное давление. Известняк превращается в этом случае в окись кальция—негашеную известь. Если ее облить водой, то она переходит в гашеную (гидратную), выделяя при этом значительное количество тепла. Гашеная известь образует сильное основание. Известняк очень распространен в природе, и потому везде можно обжигать известь и добывать негашеную известь, чтобы с ее помощью выделять другие основания из солей и применять их технически. Таким образом получают важнейшие щелочи: едкие кали и натр, при чем соответствующие углекислые соли кипятят с гашеной известью; так же получают

и аммиак, образующийся нагреванием нашатыря (хлористого аммония) с гашеной известью.

Температура удаления углекислоты из известняка при увеличении давления повышается так же, как точка кипения воды. Бёке (Boeke) удалось, применяя давление, настолько повысить температуру выделения углекислоты из известняка, что она совпала с точкой плавления последнего при 1289°, при чем давление углекислого газа равнялось при этом 110 атмосферам. Бёке расплавил также сходные с известняком углекислые соли бария и стронция, встречающиеся в природе в виде витерита и стронцианита. Точки плавления их лежат при 1600° и 1470°, при чем давление углекислого газа оказалось равным 80 и 60 атмосферам.

Отлагаемые живыми организмами известковые раковины содержат немного магнезии, в количестве около 1%. Некоторые водоросли отлагают больше углекислого магния, в некоторых случаях до 13% (по Хёгбому (Högbom). Благодаря этому образуются содержащие магнезию известняки. Хёгбом доказал также, что при обработке углекислых солей водой, содержащей угольную кислоту, известь извлекается гораздо скорее, чем магнезия, и потому осадочные породы по своему составу постепенно приближаются к доломиту. Нашли также, что растворы, содержащие магнезию, извлекают углекислый кальций из известняка и заменяют его углекислым магнием. Доломит

и доломитовые известняки являются очень распространенной осадочной породой, образующей целые горные кряжи.

Эти породы часто содержат железо, так как, особенно при содействии растений, вместе с углекислым кальцием и магнием, осаждается также и углекислое железо. Совершенно так же, как углекислый магний, оно может заменить собой углекислый кальций, если только вода, содержащая соли железа, приходит в соприкосновение с известняком. Этим путем могут образоваться обширные залежи железного шпата или сидерита (углекислое железо). Этот минерал при доступе воды с содержанием кислорода легко переходит в лимонит (гидрат окиси железа), который потом под влиянием давления и тепла превращается в гематит (Fe_2O_3) и магнитный железняк (Fe_3O_4). Предполагают, что колоссальные залежи железа на Верхнем озере в Америке произошли именно таким образом из первоначальных залежей железного шпата.

Выше говорилось о том, что тепло и давление могут произвести большое изменение в первоначально рыхлых почвенных отложениях. Так наз. кристаллические сланцы, из которых наиболее важны гнейс, слюдяной, хлоритовый сланец, тальк и мрамор, долгое время представляли затруднения для геологов при попытках объяснить их происхождение. С одной стороны, они обнаруживают слоистое строение, как осадочные породы, которым надо приписать происхожде-

ние путем осаждения из воды, а с другой стороны, они кристалличны, как плутонические породы, например, гранит. Существуют, однако, различные переходы между гранитом и гнейсом, с одной стороны, и между слюдяным сланцем и явно осадочным глиняным сланцем—с другой. Норвежскому геологу Рейшу (Reusch) удалось найти вблизи гор кристаллические сланцы, содержащие ископаемых животных, т.-е. окаменелые организмы, и этим доказать, что эти сланцы первоначально отложились из воды. То же можно сказать относительно известных залежей мрамора в Карраре (Италия).

Таким образом доказано, что осадочные породы могут превращаться в кристаллические сланцы. Эти превращения протекают при высоких температурах, которые могут быть вызваны различными причинами. В осадочные пласты могла проникнуть магма и нагреть их до высокой температуры, после чего они медленно охлаждались. Первоначально рыхлые охлаждения могли быть покрыты новыми мощными слоями или благодаря складкам и сдвигам попасть в бóльшие глубины земли. Под землей температура возрастает приблизительно на 30^{0} на каждый километр. Когда идет речь о нескольких десятках километров, то этого достаточно, чтобы сильно поднять температуру и вызвать этим кристаллизацию. Можно также себе представить, что сильное механическое действие складок и сдвигов дает необходимое тепло. Благо-

даря этому теплу содержащие воду минералы отдают свою воду (дегидратация, обезвоживание) в противоположность тому, что происходит с ними близко от поверхности (гидратация, оводнение). Углеродистые остатки организмов при этом обугливаются и переходят в графит.

Исследования последних лет с большою степенью вероятности ответили на в высшей степени интересный вопрос о том, в течение какого времени земля, которая, несомненно, первоначально была во всей своей массе газообразной, образовала твердую кору, отчасти покрытую морем. В начале нынешнего столетия склонялись к предположению, что возраст твердой земли равен приблизительно 100 миллионам лет. Наиболее вероятным считался подсчет Джоли (Joly), согласно которому потребовалось 95 миллионов лет, чтобы реки принесли в море все современное количество заключающихся в его воде солей. Напротив, геологи склонялись к предположению, что должен был пройти гораздо более длинный промежуток времени— около 1000 миллионов лет—с тех пор, как на земле существует органическая жизнь. Все эти подсчеты были, однако, очень недостоверны.

Открытие радиоактивных явлений повело к полному перевороту идей в этом вопросе. Если радиоактивный препарат сохраняется в стеклянной трубке, то она постепенно окрашивается в темнофиолетовый или темно-бурый цвет. Это окрашивание вызывается

лучами радия и появляется тем скорее, чем больше лучей исходит от препарата. Уже давно было известно, что многие минералы, например, турмалин или слюда, в тонких пластинках под микроскопом, обнаруживают присутствие характерных узелков, «плеохроичных ореолов» (т.-е. участков, которые принимают различную окраску в зависимости от своего положения по отношению к поляризованному лучу света). Джоли нашел в 1907 году, что эти темные участки происходят от излучения, исходящего от маленьких центральных зернышек радиоактивных веществ, содержащих уран. Измерения величины таких пятнышек, содержания в них урана, а также степени их окраски привели к выводу, что минералы из нижних слоев девона имеют возраст в 400 миллионов лет.

Радиоактивные вещества выделяют гелий и в конце-концов превращаются в свинец. Это превращение совершается чрезвычайно медленно. Тонна урана образует в течение года только 0,11 куб. сант. гелия и 0,13 миллиграмма свинца. Известно много минералов, содержащих гелий и свинец. Стрэтт (Strutt), теперь лорд Рэйлей (Lord Rayleigh), определил соотношения количеств гелия и урана в минералах известного геологического возраста. Гольмс (Holmes) и Лоусон (Lawson) исследовали соотношение количеств свинца и урана. По полученным цифрам можно судить о возрасте данных минералов. При этом делается, однако, предположение, что за все долгое время, протекшее

с образования минерала, гелий не выделялся из него, и что в нем первоначально не содержалось вовсе свинца. Если эти предположения несправедливы, то гелия находят при анализе слишком мало, а свинца слишком много, и, следовательно, число, полученное для возраста на основании определения гелия, будет слишком низко, а полученное из определения свинца— слишком высоко. Такое заключение, само по себе очень вероятное, подтверждается приведенной ниже таблицей. В ней приведены средние числа для возраста в миллионах лет, и притом в столбцах, обозначенных «гелий» и «свинец», даны цифры, найденные на основании соответствующих методов определения.

Геологические периоды:

	Гелий.	Свинец.
Нижняя докэмбрийская формация . . .	590	1500
Средняя кэмбрийская	380	1300
Верхняя „	267	1200
Силурийская формация	234	450
Девонская „	120	300
Каменноугольная „	137	320
Пермская „	41	—
Древняя эоценовая формация	26	—
Миоценовая „	6	—
Плиоценовая „	1,6	—
Плейстоценовая „	1	—

Атомный вес свинца, образовавшегося из урана, равен 206, тогда как для обыкновенного свинца он равен 207. Поэтому на основании определения атом-

ного веса свинца, содержащегося в минерале, можно рассчитать, сколько в нем уже содержалось свинца, когда он только-что образовался, и таким образом внести поправку в вычисления. В приведенной выше таблице, заимствованной из работы Лоусона, числа исправлены этим путем. Числа, полученные из определения свинца, повидимому, ближе к истине, чем— из определения гелия.

В общем геологи были более правы в своих подсчетах. В докэмбрийскую эпоху, насколько мы знаем, на земле не существовало живых существ. Но твердая кора, несомненно, уже образовалась; на это указывают сланцы того времени, встречающиеся в Скандинавии и Америке. Финляндский геолог Седергольм (Sederholm) считает вероятным, что часть графитовых зерен, находимых в этих сланцах, имеет органическое происхождение. В кэмбрийский период, о котором предполагают, что он длился так же долго, как все следовавшие за ним периоды вместе взятые — от силура до наших времен,—несомненно, существовали живые организмы. Их находят иногда уже в нижних кэмбрийских слоях. Таким образом органическая жизнь существует на земле уже в течение 1.000 миллионов лет, и, конечно, еще больше времени протекло с тех пор, как образовалась самая древняя земная кора и первые массы воды собрались в морские бассейны.

Глава VII.

Руды и ископаемое топливо.

В предыдущем мы рассмотрели образование твердой земной коры с общей точки зрения, не принимая во внимание ее значение для нас. Были упомянуты лишь железные руды ввиду их широкого распространения. Понятие руды связано с ценностью минерала, так как рудами называются только такие соединения металлов, из которых содержащийся в них металл может быть добыт с экономическим успехом. Серный колчедан, например, не называется рудой, хотя это — железный минерал, так как добыча из него железа при современных условиях не окупает расходов. Руды встречаются в различных формах и поэтому получают различные названия. В осадочных породах встречаются поверхностные руды, имеющие широкое распространение, но небольшую мощность. Такого рода месторождение наблюдается для медного колчедана или медного блеска в слоях не толще ножевого клинка в диасовых отложениях близ Манс-

фельда. Сюда же относится болотная руда и железная охра, распространенная довольно мощными слоями в новейших геологических формациях. Равным образом и железные руды в Лотарингии и Люксембурге, о которых недавно шел спор, надо отнести к тому же типу, подобно очень важной руде, глинистому железняку—железному шпату, включенному в глинистых сланцах, — принадлежащему к каменноугольной формации и встречающемуся в Англии [1]).

Если руда включена в кристаллической породе, то она часто имеет форму чечевицы или грозди. Такое месторождение называется часто «гнездом», если же оно распространяется преимущественно в одном направлении, то носит название «пласта». Такие в высшей степени важные для промышленности пласты железных руд находятся в Северо-Американских Штатах, в Швеции, России (на Урале), Алжире и в Германии.

Третий, также очень общий, тип месторождения представляют собой жилы, идущие поперек окружающей породы, но могущие в некоторых участках следовать за их расположением: такие месторождения обычны особенно для руд редких металлов.

В предыдущей главе мы говорили о том, как металлы, растворенные в воде, уносятся реками в моря

---

[1]) К этому типу руд относятся месторождения железа в центральных и северных районах России. *Н. Ш.*

и океаны и там нередко при содействии живых существ осаждаются на дно. Этим путем образуется известняк, который, однако, нельзя назвать рудой, так как он не применяется для добывания металла кальция. Если растворы солей других металлов, например, железа или цинка, приходят в соприкосновение с углекислым кальцием, то эти металлы отчасти становятся на место кальция, и могут таким образом образоваться руды, их содержащие. Окислы железа и марганца получаются непосредственно из их растворов. Если такие осадочные образования подвергаются действию давления и тепла, то они теряют свое содержание воды.

В магме представлены все элементы и из нее происходят все металлы, встречающиеся в природе. При своем охлаждении магма выделяет некоторые из своих составных частей, которые могут выходить в атмосферу в виде вулканических газов. Если свободного выхода нет, то они проникают в трещины и пустоты. Такие пустоты и расселины могут образоваться поблизости к выступающей магме, частью благодаря ее механическому давлению на соседние слои, частью вследствие сжатия ее при охлаждении. Другие пустоты, например, пещеры в известняке, могут образовываться благодаря растворяющему действию воды. Кроме того, в рыхлых породах, лежащих близко к поверхности земли, например, в песке, всегда находятся ходы, через которые водные ра-

створы могут просачиваться. Подобно тому, как вулканические газы состоят главным образом из водяных паров, точно также выделяющиеся из магмы массы содержат много воды. Эта вода называется «ювенильной» (девственной). Она несет с собой растворенными вулканические испарения, т.-е. сернистый газ, углекислый газ, окись углерода, кремне-кислоту, хлористые и сернистые соединения щелочных и других металлов. Дёльтер (Doelter) и другие исследователи доказали, что сернистые соединения растворимы в воде, особенно в присутствии сернистых щелочей. Несомненно и углекислота содействует увеличению их растворимости. К этим растворенным веществам присоединяются еще борная кислота и фтористые соли. При высокой температуре и высоком давлении вода обладает чрезвычайно сильно растворяющей способностью по отношению к содержащимся в ней кислым парам — сероводороду, углекислоте и в меньшей степени борной кислоте. Если теперь такая насыщенная вода проникает в пустоты, которые сообщаются с атмосферой и сами содержат газы, то газы из воды выделяются и сама она остывает. Поэтому она уже не может удерживать в растворе все принесенные с собой вещества, которые и отлагаются на стенках пустот. Часть углекислоты осаждается в соединении с известью и баритом в виде известкового и тяжелого шпатов; отлагаются фтористые соли, в том числе труднорастворимая известковая соль — плавиковый шпат; вы-

деляются кремневая кислота, в виде кристаллов кварца, и железо частью в виде серного колчедана. Все эти минералы не представляют собой руд, они носят название жил. Железо, впрочем, может выделиться в виде окиси, которая считается рудой, так же, как и олово, в виде оловянной руды — касситерита. Медь, цинк и свинец выделяются обыкновенно в виде сернистых соединений, и таким же образом — сурьма, мышьяк и висмут. В жилах встречаются иногда и свободные металлы — не только благородные: золото, серебро, платина и ее спутники, но также ртуть, олово, сурьма и висмут, что обусловливается восстановляющим действием газов, выделяемых магмою, например, окиси углерода.

Может также случиться, что ювенильные водные растворы на своем пути к поверхности земли встретятся с другими водами, которые, проникая с поверхности, содержат совершенно другие соли и кислород; при этом могут совершаться самые разнообразные химические превращения. Обыкновенно так и происходит, что в жилу, заполненную образовавшимися в ней минералами, попадает вода сверху и окисляет сернистые соединения в сернокислые; они в свою очередь переходят в углекислые соли или в окислы; последнее особенно часто случается с железом. Наличность окиси железа или его гидратов в верхних частях жилы считается у горняков за хороший признак существования на большей глубине

ценных руд. Образовавшаяся при окислении серная кислота опускается по трещинам и ходам и действует растворяюще на минералы и на окружающие их каменные породы, благодаря чему опять возникает целый ряд химических процессов. Золото и серебро остаются в свободном металлическом состоянии; если, однако, присутствуют хлористые соли, то серебро превращается в хлористое, которое остается в верхней части жилы под слоем окиси железа. Сернокислые соли других металлов проникают в глубь; из них сернокислый цинк и медь растворимы легко, сернокислый свинец—очень трудно.

Такое же значение, как и руды, имеют ископаемые угли и нефть. Можно легко себе представить, как образовались ископаемые угли. Между остатками отмерших растений и чистым углеродом—графитом — существуют всевозможные переходы: торф, лигнит, бурый уголь и антрацит. Дерево может служить типичным примером растительного вещества. Оно содержит, главным образом, две составных части — целлюлозу и лигнит, приблизительно в равных количествах и, кроме того, в небольшом количестве смолу и неорганические вещества, оставляющие после сгорания золу. Целлюлоза довольно скоро разрушается бактериями, лигнит постепенно обугливается. В анализах, приведенных в таблице и заимствованных из большой работы Клэрка: «Данные по геохимии», не принято во внимание содержание

воды и неорганических веществ. Анализы, указывающие лишь содержание углерода, кислорода и азота, не вполне сравнимы друг с другом в виду различного содержания влаги и воды. Для сравнения приведены также анализы лигнита и целлюлозы, а также различных сортов торфа, бурого и каменного угля.

	C	O	H	N
Целлюлоза	44,4	49,4	6,2	—
Лигнит	47,1	47,4	5,9	—
Дерево (среднее число) .	49,3	43,4	6,2	—
Торфяной мох	49,9	42,4	6,5	1,2
Легкий торф (вер. слой) .	50,6	42,6	5,9	0,9
Торф (среднее число) .	54,1	37,3	6,8	1,8
Торф черный тяжелый .	59,7	32,6	5,5	2,2
Германск. бурый уголь .	57,0	35,7	5,9	1,4
Русский бурый уголь (центр. района) . . .	59,1	28,5	5,5	1,7
Американ. бурый уголь .	74,9	18,5	5,3	1,3
Сардинск. „ „	82,3	10,0	6,5	1,2
Вестф. каменный уголь (Арнсберг)	83,8	29,7	5,0	1,5
Америк. камен. уголь из Пенсильв. Виргинии .	87,5	5,9	5,2	1,5
Америк. камен. уголь из Огайо, Индианы . . .	82,9	9,9	5,7	1,5
Шотландск. камен. уголь (средний)	83,6	9,0	5,5	1,9
Английский каменный уголь (средний) . . .	84,2	8,8	5,6	1,4
Антрацит из Уэльса . .	92,7	3,1	4,4	0,8
Уральский антрацит (Баевка)	95,7	1,6	0,6	0,6

Чем дальше идет процесс превращения растительных остатков, тем выше становится содержание углерода. Содержание азота остается почти неизмененным, содержание водорода падает, но до перехода в антрацит только в слабой степени. Напротив, содержание кислорода падает приблизительно в такой же степени, как для углерода оно возрастает, так что оба вместе дают в сумме около 93%, но только не у антрацита, у которого эта сумма может превышать 96%. Понятно, обугливание в богатых углеродом торфах может пойти дальше, чем в бедных им углях, и наиболее обугленный бурый уголь может быть равен или даже превосходить по своему содержанию углерода самый слабо обугленный каменный уголь. Но вообще говоря, последовательность сортов чрезвычайно правильна. Уже сухое дерево или сухой торфяной мох содержат больше углерода, чем лигнит. Торфяной мох приведен в таблице, так как он образует главную массу мха в молодых залежах. Его состав очень близок к составу дерева, но он содержит больше воды. Удивительно высоко содержание азота в тяжелых (старых) торфах,—оно может оказаться очень ценным. Торф содержит обыкновенно много извести и железа: в торфяниках находят часто отложения болотной руды,—образующиеся в них гуминовые кислоты дают нерастворимые осадки с известью и железом. В верхних легких слоях торфа остатки растений еще хорошо сохраняются и

легко опознаются; более подвергшийся разрушению темный торф образует, напротив того, довольно равномерную тестообразную массу.

Лигнит и бурый уголь не всегда имеют бурый цвет, но иногда бывают черными. Тогда это сравнительно молодые угли из мезозойского или третичного периода. Нашли также ископаемые угли, которые похожи на обыкновенный древесный уголь. Думают, что они образовались при лесных пожарах того времени, происшедших от удара молнии. Многие бурые угли почти тождественны с каменным углем. К бурым углям принадлежит также твердый, блестящий, черный уголь, под названием «жет», который идет на выделку украшений и нисколько не походит на обычный бурый уголь. Бурый уголь содержит много влаги (обыкновенно 15—20%), хотя и не так много, как торф (20—30%), но во всяком случае больше каменного угля (обычно 3—4%) и антрацита (1,3—3%). В буром угле находится также известь в форме гипса и железо в виде сернистого соединения. В бурых углях, как и в торфе, содержатся гуминовые вещества, легко растворимые в щелочах, — это содержание может быть настолько велико, что некоторые лигниты, например, русский «бумажный» уголь, нацело растворяются в аммиаке. Каменный уголь не растворяется в сколько-нибудь заметном количестве в щелочах. Разбавленная—10%—азотная кислота очень сильно действует на бурый уголь при

70° C, но совсем не действует на каменный уголь. Даже похожий на антрацит уголь, образовавшийся из бурого угля «контактным превращением», благодаря соприкосновению с массой лавы, проникшей в слои бурого угля, к удивлению подвергается действию азотной кислоты. Таким образом, повидимому, различие между каменным и бурым углем существенно. Многие английские угли содержат много азота — свыше 2%, хотя находимые в них ископаемые — обугленные стебли хвощей — не имеют в своем составе более ½% азота. Приписывают это высокое содержание азота примеси животных остатков, которые вместе с растениями попали в ил и тину и благодаря этому сохранились от окисления кислородом воздуха. Вероятно, и микроорганизмы, следы которых также находятся в угольных пластах, оказали сильное влияние на химические процессы, которые вызвали превращение растительного вещества, как это и сейчас можно наблюдать в торфяниках. Иногда в угле в нежелательном количестве находится сернистое железо; оно часто вызывает самовозгорание угля и, кроме того, образует вредные газы при горении или сухой перегонке.

Каменные угли, о которых говорилось выше, образовались еще в каменноугольную эпоху, но существуют также угли, образовавшиеся и в другие геологические эпохи — более ранние и более древние. Сюда относятся шоненские каменные угли, которые встречаются в осо-

бой формации, относящейся к молодым ярусам триаса или старейшим пластам юры,—и то и другое мезозойской эпохи. Вместе с пластами угля слабой мощности встречаются прослойки глины или глинистых сланцев, которые, благодаря высокому содержанию в них каолина и большой чистоте, особенно отсутствию соединений извести и железа, обладают высокой точкой плавления в 1700—1800° и потому представляют большую ценность для выработки огнеупорного материала. Многие из них плавятся уже при 1500° и употребляются для изразцов, дренажных труб и т. п. изделий, для которых требуется твердость и прочность. Глина эта часто окрашена в черный цвет от примеси угля, но это не уменьшает ее огнеупорности.

Содержание углерода в самых старых сортах угля, называемых антрацитом, превышает 90%. Угли, происходящие из древнейших геологических периодов—силурийского, кэмбрийского и даже до-кэмбрийского,—характеризуются особенно высоким содержанием углерода. Но, они встречаются лишь в малых количествах. До-кэмбрийский уголь— шунгит, получивший свое название от реки Шунги, притока Онежского озера, содержит 99% углерода и по ½% кислорода и водорода. Однако, этот уголь все-же нельзя рассматривать как графит, так как при обработке азотной кислотой он необразует характерной для последнего графитовой кислоты.

Уголь образует при нагревании без доступа воздуха (сухая перегонка) целый ряд очень ценных про-

дуктов. Чем старше уголь, тем меньше количество газов и больше остаток—кокс. Газы угля имеют различную природу: водород, болотный газ и другие углеводороды, азот, окись углерода, углекислый газ и немного кислорода. Первые три образуют главную массу газов, каждый из них приблизительно $^1/_3$—$^1/_4$ общего количества, тогда как содержание окиси углерода колеблется от 2,5 до 7,5%, углекислоты—от 0 до 2,7%, а кислорода не превышает 1% [1]).

Кроме того, выделяется вода, в которой растворен аммиак и соли аммония. Они перерабатываются на сернокислый аммоний и очень ценны. Также ценен перегоняющийся одновременно каменно-угольный деготь, содержащий ароматические углеводороды и продукты их окисления, например, фенолы. Выделяются также сернистые пары, которые улавливают в особых очистительных аппаратах и применяют в качестве сернистого материала. Совершенно иную природу имеют продукты сухой перегонки дерева при его обугливании: они состоят главным образом из древесного спирта, уксусной кислоты и ацетона [2]).

[1]) Газы, получающиеся при сухой перегонке каменного угля, применяются, после отделения других ценных продуктов и очищения от вредных примесей, в качестве светильного газа. *Н. Ш.*

[2]) В виду богатства лесами огневая переработка дерева имеет большое значение для России и в большом масштабе производится в лесистых местностях, хотя, главным образом, кустарным способом. Переработка ведется на уголь, смолу

В природе различные угли, часто при содействии микроорганизмов, также выделяют газы. Развивающиеся в торфяниках организмы выделяют, главным образом, азот, углекислый газ и болотный газ.

и деготь и летучие продукты. Уголь получается обжиганием дерева в кучах, защищенных от свободного доступа воздуха; летучие продукты при этом частью сгорают, частью улетают или остаются в угле, но не утилизируются. Древесный уголь, кроме хозяйственных нужд, идет в России во многих местностях на выплавку руд. Смолокурение на кустарных заводах поставлено примитивно: оно ведется нагреванием дерева без доступа воздуха (сухая перегонка) в так называемых мазанках или казанах, при чем легко летучие продукты: скипидар, древесный спирт и пр. большей частью не улавливаются. Для производства смолы применяется древесина хвойных („осмол“), которая уже содержит готовую смолу, и только небольшая часть ее образуется химическим разложением древесины при самой сухой перегонке; применяются также другие породы или кора березы или осины. В результате получают отгон, содержащий, кроме смолы, еще и воду и различные продукты разложения; после отделения летучих веществ и воды этот продукт обыкновенно непосредственно поступает в продажу в виде дегтя. Химический состав древесного дегтя очень сложен: он состоит, главным образом, из высококипящих углеводородов, среди которых, особенно при хвойных породах, главное место занимают терпены, входящие также в состав скипидара, затем из продуктов их окисления — кислот, кетонов и спиртов, простейшими из которых являются летучие: уксусная кислота, ацетон и древесный (метиловый) спирт, а также окисленные соединения ароматического ряда, главным образом, фенолы и их эфиры, представляющие большую ценность (фенол — карбо-

Большой вред своими взрывами приносят газы, образующиеся в угольных копях, так наз. рудничные газы [1]). Лигнит выделяет, главным образом, угле-

---

ловая кислота, крезол, гваякол, пирогаллол). Если добывается скипидар или вообще летучие продукты, то они должны быть выделены перегонкой и очищены. На некоторых заводах сухая перегонка дерева ведется исключительно для получения уксусной кислоты, выделяемой в виде кальциевой соли („порошка"). Рациональное производство должно было бы соединять утилизацию всех продуктов, которые могут быть получены одновременно. *Н. Ш.*

[1]) Катастрофы в угольных копях являются громадным профессиональным бедствием. Довоенная статистика показывает, что ежегодно погибает 7—8 тысяч рабочих, что составляет около 0,2—0,3% на общее число углекопов. Наиболее часто происходят обвалы, но зато взрывы сразу уносят большое число жертв. Особенно опасны так назыв. „карманы" — пустоты в угольных пластах, заполненные горючими газами; при их вскрытии газ выходит наружу и образует с воздухом взрывчатую смесь; для этого достаточно присутствия в воздухе 8—6% рудничного газа, при чем смесь воспламеняется около 2000°. Чтобы уменьшить опасность взрывов, производится вентиляция шахт и галлерей, путем увлажнения удаляется легко воспламеняемая угольная пыль, применяются подрывные патроны со специальными взрывчатыми веществами, развивающие температуру при взрыве не выше 1600°. Эпоху сделала в свое время изобретенная Дэви безопасная лампа, в которой пламя тщательно защищено металлической сеткой; если даже внутри лампы загорается газовая смесь, то пламя охлаждается сеткой и не передается наружу. Все эти меры понизили от старых времен число жертв в 2—5 раз. Но вопрос остается серьезным. *Н. Ш*

кислый газ (90% и даже больше от общего количества) и потому он безопасен. В газах же, выделяемых из антрацита и из каменных углей, содержание углекислоты обычно меньше, хотя в отдельных случаях оно может значительно возрасти (выше 50%); обыкновенно встречается и болотный газ; только в редких случаях, вместо него, содержится азот, в качестве главной составной части. Как известно, болотный газ в смеси с воздухом, будучи зажжен, вызывает очень опасные взрывы.

Обугливание растительных остатков протекает, как говорилось выше, таким образом, что вся масса образует, вместо первоначальных углеводов и лигнита, своего рода углеводород с высоким содержаинием углерода, а кислород постепенно удаляется в виде углекислого газа. Затем уходят водород и болотный газ, благодаря чему содержание водорода еще понижается. Этот процесс до известной степени напоминает собой тот, который происходит при нагревании углеводородов; летучие углеводороды (при накаливании также и водород) улетучиваются, тогда как остающиеся углеводороды становятся все менее летучими, что отвечает большему содержанию углерода. Самый чистый уголь, полученный таким образом, должен собственно рассматриваться как углеводород с ничтожным содержанием водорода. Действительно, настоящий химически чистый углерод представляют собой только кристаллический графит и алмаз.

Различные сорта угля ценятся прежде всего, как горючий материал, и так как их теплотворные свойства могут быть очень различны на один и тот же вес, то столь-же различны бывают и цены. Теплотворная способность чистого углерода равна 8080 килограмм-калорий; для водорода она равна — 28800 килограмм-калорий, если образующаяся вода улетает в виде пара. Чем больше водорода содержит топливо, тем, вообще говоря, выше его теплотворные свойства. Они зависят также от содержания золы, которая не дает тепла, и от влажности топлива, так как испарение влаги требует затраты тепла. В таблице приведены теплотворные способности в килограмм-калориях, а также указаны влажность и содержание золы некоторых обычных сортов топлива.

	Влажность.	Зола.	Теплотворность.
Еловые дрова	20	0,5	3.460
Березовые дрова	25	0,5	2.970
Торф	24	2	3.550
Бурый уголь из Кефлаха .	28	5	3.990
Уголь подмосковный (чулковский)	9,6	16,7	5.516
Бурый уголь Пархраца . .	8	11,2	6.220
Саксонский каменный уголь	4	3,2	7.300
Донецкий уголь (средний) .	2,7	9,8	7.500
Верхнесилезский каменный уголь	1,7	5,0	7.430
Рурский каменный уголь .	1,7	1,3	7.931
Английский каменный уголь	1,4	2,9	7.670

	Влажность.	Зола.	Теплотворность.
Антрацит	0,7	4,8	7.660
Газовый кокс	5,0	8	7.000
Нефть американская . . .	—	—	10.300
» бакинская	—	—	10.000

Как видно из таблицы, теплотворная способность угля возрастает с его возрастом. Последними указаны жидкие топлива. Теплотворная способность их, вследствие высокого содержания водорода (около 14%) и отсутствия влаги и воды, очень велика. Этот горючий материал, состоящий, главным образом, из углеводородов, находит себе все возрастающее применение.

Обыкновенная американская нефть добывалась прежде в Пенсильвании. Образующие ее углеводороды принадлежат, главным образом, к тому ряду соединений, простейшим представителем которого является болотный газ — метан, CH_4. Химический состав этих углеводородов выражается формулой C_nH_{2n+2}, где *n* обозначает целое число. Эти углеводороды объединяются под термином «парафины». В русской и калифорнийской нефтях преобладают углеводороды формулы C_nH_{2n}, в них, следовательно, на два водорода меньше, чем в углеводородах восточно-американской нефти. Кроме этих углеводородов, во всех нефтях находятся небольшие количества бензольных углеводородов формулы C_nH_{2n-6}, где *n* обозна-

чает число кратное от шести. В нефтях Калифорнии и Бирмы найден также нафталин: $C_{10}H_8$.

Сера входит в состав большинства нефтей в виде химических соединений, но в очень малом количестве. В нефти из Техаса растворена свободная сера. Присутствует также обычно азот, особенно в калифорнской нефти, которая в сыром виде содержит 10—20% азотистых соединений. Иногда находят в нефтяных продуктах небольшое количество кислородных соединений.

Парафины простейшего состава от болотного газа CH_4 до бутана C_4H_{10} имеют низкую точку кипения, постепенно повышающуюся от —164° для первого до +1° для последнего; поэтому они газообразны при обыкновенной температуре. Они выходят в нефтеносных местностях из естественных или искусственных отверстий в почве. Во многих местах их улавливают и передают по трубам на далекие расстояния, в качестве естественного горючего газа. Его главная составная часть—болотный газ. В противоположность ему парафины более сложного состава при обыкновенной температуре находятся в жидком или твердом состоянии. Твердые парафины иногда встречаются в природе отдельно от летучих, родственных им веществ и перерабатываются на общеизвестный парафин. Иногда они находятся и применяются под именем асфальта или горной смолы. Часто они бывают смешаны с горной породой и тогда

надо их выплавить или отогнать. Твердый асфальт содержит 3—10% серы, мягкие сорта—меньше.

Были высказаны различные гипотезы о происхождении углеводородов, находимых в земле. Известно, что карбиды (соединения металлов с углеродом) с водой образуют углеводороды, главным образом ацетилен. Хотя этот углеводород не встречается в нефти, но он при различных процессах переходит в другие углеводороды. Так, в присутствии тонко распыленного никкеля ацетилен образует с водородом различные углеводороды парафинового ряда. Карбид кальция при нагревании с хлористым алюминием образует различные углеводороды. Из этих фактов знаменитый русский химик Дм. Ив. Менделеев заключил в 1877 году, что нефть происходит из карбидов, особенно из карбида железа, когда они приходят в соприкосновение с водой во внутренних частях земли. Муассан (Moissan) присоединился к этому взгляду, но для некоторых нефтей признал органическое происхождение. Впоследствии Пав. Ив. Вальден нашел этому последнему взгляду подтверждение в том факте, что многие нефти обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света, а это свойственно только таким веществам, которые образуются в живых организмах. За органическое происхождение горной смолы и большинства других подобных ей веществ говорит то обстоятельство, что они встречаются только в пла-

стах, содержащих ископаемые остатки организмов. Они находятся в большом количестве в силурийских и более молодых отложениях.

Для подтверждения этого взгляда особенно важны работы Энглера (Engler) в 1888 году. Он перегонял рыбий жир под давлением в 10 атмосфер и при температуре 320°—340° и получил в отгоне большое количество парафинов того же типа, как нефть. Еще в 1865 годуВаррен (Warren) и Сторер (Storer) поставили аналогичный опыт и получили при этом, кроме парафинов, олефины (C_nH_n) и бензольные углеводороды, т.-е. вообще углеводороды нефтей. К тому же результату приводит перегонка растительных масел. В настоящее время взгляд на органическое, главным образом, животное происхождение нефти наиболее распространен.

Интересно отметить тот факт, что вместе с нефтью часто встречается соль или соляные растворы. Это повело к предположению, что нефть образовалась из органических остатков на дне морских заливов и морей с сильно соленой водой.

«Вряд ли можно сомневаться», говорит организованная Британской Ассоциацией в 1916 году Комиссия, «что в изобилии находимый и легко добываемый уголь был материальной причиной большого подъема нашей торговли и промышленности в прошлом столетии и что он обеспечил нам преимущество перед другими нациями. Но правда также и то, что мы не

можем рассчитывать дальше на такое преимущество перед нашими ближайшими конкурентами».

Состоявшийся в 1913 году Международный геологический конгресс произвел подсчет всех углей, которые доступны нам до глубины 1800 метров под землей. Это дало цифру не менее 7.307.553 миллионов тонн, которая распределилась следующим образом:

		В %.
Европа:	Германия	5,7
	Англия	2,6
	Россия	0,8 [1])
	Австрия	0,8
	Франция	0,2
	Бельгия	0,2
	Другие страны	0,3
		10,6

[1]) В пределах России главнейшие месторождения каменного угля находятся в Донецком бассейне, где уголь носит характер т. наз. „жирного“; он содержит около 80 — 85% углерода, его теплотворная способность равна 8.500—8.900 килогр.-калор. В некоторых местностях той же области встречаются и более богатые углеродом угли (коксовые), например, около Юзовки, с теплотворностью до 9.500 кил. кал. Антрацит найден в России в том же Донецком бассейне (Александро-Грушевск), а также в Олонецкой губернии и на Урале. В донецком антраците около 96% углерода. Что касается бурых углей, то, кроме Привислинского района, отошедшего к Польше, в России есть месторождения на Урале, на юге России (Киевская, Херсонская губернии) и в Подмо-

		В %.
Азия:	Австралия	2,4
	Китай	13,5
	Сибирь	2,3
	Индия	1,2
	Другие страны	0,3
		17,3
		В %.
Америка:	Соед. Штаты	51,8
	Канада	16,4
	Другие страны	0,7
		68,9
	Африка	0,8

сковном районе (Боровский уезд, Калужской губ.). Собственная добыча угля не удовлетворяла потребностей промышленности в России, и ввоз составлял перед войной около 20% общего потребления.

Добыча каменного угля в России выражается следующими цифрами: 1913 г.—1.738.000.000 пудов, 1922 г.—568.833.000 пуд. и 1923 г.—648.925.000 пуд.

Что касается общих запасов каменного угля в России, то на основании коллективной работы специалистов: „Очерк месторождений ископаемых углей в России“ (1913 г.) они исчисляются для Европейской России (включая Урал, Кавказ и Юго-Западную область) в 60.106 миллионов тонн, из них приходится на Донецкий район 55.613 миллионов тонн, подмосковный район—1.579 миллионов тонн, Кавказ—290 миллионов тонн, Урал—51 миллионов тонн, Домбровский и юго-западные районы—45.525 миллионов тонн. В Азиатской России запас исчислен в 173.878 миллионов тонн, но, вероятно, фактически значительно превышает эту цифру. *Н. Ш.*

Мировое потребление ископаемых углей быстро возрасло с 800 миллионов тонн в 1903 году до 1000 миллионов — в 1908 г. и до 1250 — в 1913 г. Если принять в будущем годовое потребленое в среднем равным 1500 миллионов тонн, то мирового запаса может хватить не более, как на 500 лет.

Если рассмотреть потребление угля отдельно для крупнейших промышленных стран, то получаются следующие средние цифры в миллионах тонн в год:

Период.	Соед. Шт.	Англия.	Германия.
1900—1904	288,2	226,8	112,5
1905—1909	400,5	256,0	139,8
1910—1914	519,2	269,9	168,3

В числа, приведенные для Германии, не вошли лигниты и бурые угли, так что соответственные цифры должны быть выше.

Производство в Соединенных Штатах растет ежегодно приблизительно на 6%, в Германии—на 4%, в Англии—на 2%.

Эти числа заставляют задуматься Англию, так как ее запасов угля может хватить на 450 лет—в историческом масштабе очень короткий промежуток времени. Напротив, Соединенные Штаты с производством в 2½ раза большим, т.-е. около миллиарда тонн, могут быть спокойны, примерно, на 4000 лет. Поэтому нет никакого сомнения, что Соединенные Штаты когда-нибудь прочно займут первенствующее

место в мировой промышленности, и это тем более вероятно, что и в смысле богатства железными рудами Северная Америка, судя по всем данным, поставлена в гораздо более благоприятные условия, чем Европа.

Война и ее последствия, а также мирный договор, внесли большие изменения в запасах и в производстве угля в европейских государствах. Германия потеряла большую часть своих угольных месторождений в Саарском бассейне и в Шлезии; Россия лишилась своих польских копей; австрийские месторождения отошли большею частью к Чехо-Словакии и Польше, тогда как германская Австрия осталась почти ни с чем. Богатые копи в северной Франции и в Бельгии разрушены немецким нашествием. К этому надо еще прибавить то обстоятельство, что большое число углекопов во время войны было оторвано от работы, погибло в боях или сделалось инвалидами и неспособными к труду. Они были заменены неопытными людьми, что повело к несчастным случаям и вследствие этого к отвращению от работы в копях. Последнее послужило причиной больших стачек не только в Европе, но в значительной степени и в Америке. Мировой рынок страдает поэтому от недостатка угля, и пройдут, вероятно, года, прежде чем наступят нормальные условия.

Большая часть добываемого в Англии угля в возрастающем количестве вывозилась из страны. В 1870 году было вывезено за границу $^{1}/_{8}$ часть всего произ-

водства угля, в 1913 году—1/3, что составило в последнем случае 1/10 часть всего экспорта, тогда как в 1870 г. это составляло только 1/40 часть. 70% всего угля, перевозимого морем, незадолго до войны, исходило из Англии, и это было с избытком достаточно для снабжения торговых судов, которые очутились бы в большом затруднении, если бы экспорт угля был сокращен. Однако, необходимо, чтобы с английскими запасами угля обращались более экономно и чтобы серьезно обратили внимание на побочные продукты, особенно на сернокислый аммоний для сельского хозяйства и на каменноугольный деготь для красильного производства.

Добыча жидкого топлива далеко не имеет того значения, как добывание угля. Европа производит (1919 г.) около 4,1 миллионов тонн, из них 2,7 миллионов тонн приходится на Россию, 0,7 миллионов—на Румынию и 0,7—на Галицию. Соединенные Штаты стояли во главе с 39,3 миллионами тонн, но на границе двух столетий они были временно вытеснены Россией на второе место. Вследствие разрухи в России эта страна потеряла теперь даже второе место, уступив его Мексике с добычей в 9,1 миллионов тонн в 1919 г. [1]). Нефть истощается гораздо скорее, чем

---

[1]) Добыча нефти в России в 1913 г. достигала 564 миллионов пудов, в 1921—277 миллионов, в 1922—314,5 миллионов пудов. *Н. Ш.*

каменный уголь. Добыча ее очень сильно возросла за три последние десятилетия, что вызвано открытием новых месторождений (в Мексике, Персии, Канаде, Южной Америке и т. д.) и заложением новых буровых скважин в прежних нефтеносных местах. Добыча нефти в старых месторождениях в Пенсильвании и Нью-Йорке на исходе, — уже в 1880 г. она достигла в Пенсильвании своего максимума в 50 миллионов гектолитров. Ван Гизе (Van Hise) вычислил, что при том же повышении потребления нефти, как теперь, запас ее в Соединенных Штатах был бы исчерпан в 1935 г., и даже если бы потребление не возрастало, то и тогда запасов не хватило бы на все столетие. Новые данные (1921) отодвигают этот срок, при неизменном потреблении, до 1953 года. Соединенные Штаты потребляют теперь 67% мировой добычи, и их импорт нефти несколько превышает экспорт. Другие, кроме упомянутых выше, месторождения нефти еще мало эксплоатируются, а именно: на Яве, в Китае, Японии, Курдистане и около Рангуна. Как бы то ни было, в смысле мирового обеспечения нефтью нельзя беззаботно смотреть на будущее.

Вследствие большого значения угля и нефти для материальной культуры во многих странах основаны специальные большие лаборатории для всевозможных исследований горючих веществ и получаемых из них продуктов. Подобная лаборатория в Германии зани-

малась, главным образом, получением масел из каменного угля, так как они оказались неоценимыми во время войны. Извлекая жидкой сернистой кислотой, удалось добыть из каменного угля ½% густого золотисто-желтого минерального масла. Нагреванием нафталина, который получается при добывании светильного газа из каменного угля, удается получить при действии хлористого алюминия масло, подобное керосину.

Очень интересна история развития добычи нефти в Пенсильвании. Индейцы знали выходы нефти по течению различных рек в западной Пенсильвании и употребляли ее в качестве лечебного средства. Белые поселенцы последовали примеру индейцев, собирали минеральное масло, наполняли им бутылки и продавали его в качестве универсального средства от всевозможных болезней. Спрос скоро настолько повысился, что его нельзя было удовлетворить. Один начальник, по имени Дрэк (Drake), пришел к мысли, что так как минеральное масло получается из земли, то оно будет добываться легче, если заложить буровые скважины. Его успех был настолько велик (1859 г.), что вскоре оказалось перепроизводство. В то время была большая потребность в осветительном масле. Тогда послали нефть известному химику Силлиману (Silliman) в Иэльском Колледже. Там перегнали нефть и нашли, что часть ее, перегоняющаяся между 100° и 300°, очень хорошо может быть применена для

целей освещения. Так началось очищение нефти. То, что гналось ниже 100° и выше 300°,—около половины отгона, — выбрасывалось. Но довольно скоро научились ценить погоны выше 300° в качестве смазочных масел, а в 1870 г. применили и летучие углеводороды в качестве горючего материала, но до 1900 г. предложение их превышало спрос. В это время наступил сильный подъем в потреблении, благодаря развитию автомобильного дела, требующего легких масел. Для этого как раз очень подходящи были низшие погоны нефти. В 1910 г. спрос на них, получивших название бензина, был настолько велик, что приходилось искать новых источников их добывания. Было уже известно, что кипящие выше 300° погоны нефти разлагаются при перегонке под давлением. При этом образуются, кроме низко кипящих, сходных с бензином углеводородов и газов, также очень высококипящие углеводороды, которые при продолжительном разложении становятся похожи на асфальт с Тринидада, а он сам образовался, вероятно, из нефти, в течение тысячелетий испарявшей свои легколетучие составные части. За пятилетний период, 1913—1917, в Соединенных Штатах получено таким способом около 25 миллионов гектолитров драгоценных нефтяных продуктов. Перегонка производится при давлении в 5 атмосфер и берутся отгоны с точкой кипения от 200° до 350°. Упомянутый выше способ получения жидких углеводородов из нафталина можно рассматривать, как частный случай

образования низкокипящих погонов из высококипящих углеводородов [1]).

Такую же заботу о будущем, как и нефть, хотя и в меньшей степени, внушают также почти все другие сырые материалы. Каждый промышленник стремится, насколько возможно, повысить свое производство, чтобы получить наибольшую пользу, и не задумывается о том, как сложатся условия через 1—2 столетия. Но государственный человек должен прикладывать другой масштаб. Исторические времена обнимают собой в прошлом 5000 лет, и это только один эпизод в существовании человечества. Государственный че-

---

[1]) История развития нефтяного дела в России представляет интерес. Еще в конце 50-х годов Кокорев сделал попытку утилизировать в окрестностях Баку землю, пропитанную нефтью («кир»). Пока оборудовался завод, благодаря участию Эйхлера, а впоследствии Д. И. Менделеева, выяснилось, что гораздо удобнее вести переработку так называемой «белой» нефти, дающей до 75% керосина при перегонке. Широкому развитию производства мешала в значительной степени конкуренция ввозимого из Америки керосина. В 60-х годах Новосильцев стал разрабатывать кубанские месторождения, где путем закладки буровых скважин получил первый в России нефтяной фонтан. Очень важным толчком в развитии нефтяной промышленности послужила утилизация т. наз. нефтяных остатков, т.-е. высококипящих погонов нефти, остающихся после отгонки керосина. Они стали применяться не только в виде минерального топлива, но и для получения ценных смазочных масел. Инициатором этого производства был в России Рагозин в 70-х годах прошлого столетия. *Н. Ш.*

ловек не может допустить, чтобы развитие шло дальше так, как оно шло до сих пор, и чтобы человечество в течение немногих столетий расточило возможность дальнейшего прогресса. Здесь должно вмешаться законодательство. Отдельные нации, каждая за свой страх, стремятся спасти себя от крушения. Говорят серьезно о том, что вывоз нефти из Соединенных Штатов, если не должен быть запрещен, то, по крайней мере, затруднен; в Англии ясно замечается то же направление по отношению к углю. Было бы необходимо и в некоторых других случаях сократить потребление. Ван Гизе требует, чтобы керосин не применялся более ни для целей освещения, для которого должно служить электричество, ни для отопления, для которого должен употребляться уголь, а для малых установок—спирт, так как этот последний в любые времена может получаться в неограниченном количестве. Насколько, однако, правилен такой взгляд,—в этом можно сомневаться.

Забота о сырых материалах бросает уже теперь густую тень на судьбу человечества. Государства, чувствующие в них недостаток, с завистью косятся на соседей, у которых, по их мнению, больше, чем им нужно. И еще больше разжигается страсть к наживе в заокеанских странах, которые населены нецивилизованными расами и интересы которых не управляются дальновидными людьми. Будущая история обнаружит, насколько стремление к обеспечению бу-

дущего сырыми материалами послужило причиной громадного несчастия, постигшего ныне человечество, или, вернее, так назыв. цивилизованные народы. Ясно, что рано или поздно должны прийти к тому выводу, что нельзя предоставлять решение вопроса об использовании сырых материалов национальному эгоизму или корыстолюбию промышленников. Человечество когда-нибудь придет к той истине, что оно, насколько это возможно, должно беречь для будущего сырые продукты и заменять их рабочей силой, которую нам, повидимому, в неисчерпаемом количестве посылает солнце, или непосредственно, как в тропических странах, или при посредстве энергии, косвенно зависящей от солнца и заключающейся в бурных потоках и зеленеющей растительности.

Глава VIII.

Химия воды и воздуха.

В химическом отношении наибольшее значение из всех веществ, встречающихся в природе, имеет вода. Она покрывает три пятых всей поверхности земли и в виде пара представляет важную составную часть воздуха [1]).

Сгущенная в облака и падающая на землю в виде дождя, вода поддерживает жизнь и вызывает непрерывные превращения в твердой оболочке земли. Дождь захватывает с собой небольшое количество газов, содержащихся в воздухе; из них кислород и углекислый газ химически наиболее деятельны. Как указывалось в предыдущей главе, дождевая вода, содержащая углекислый газ, растворяет различные составные части горных пород и уносит их в море; проникая в глубокие слои земли, вода вызывает там химические превращения. Она растворяет, особенно

---

[1]) Общее количество всей воды на земле измеряется приблизительно числом $2-3 \times 10^{21}$ литров. *Н. Ш.*

при содействии углекислоты, многие соли, главным образом известковые, и уносит их в конце-концов в океан или моря, представляющие собой закрытые бассейны, например, Каспийское море, Аральское море, большие соленые озера и Мертвое море. Одновременно вода несет с собой механически песок и ил к устьям рек, где они и отлагаются. По мере странствования воды к морю, характер растворенных в ней солей меняется. Обыкновенно содержание соли возрастает в зависимости от числа омываемых слоев земли. Из земли вымываются сернокислые соли, при чем, однако, калийные соли удерживаются почвой, натровые же соли извлекаются из нее. Этот процесс в высшей степени важен для жизни растений, которым необходим калий, но обыкновенно не требуется натрий. Первоначально калий и натрий находятся в источниках в равных количествах, но относительное содержание натрия постепенно повышается по мере приближения воды к морю.

Морская вода представляет собой подвижную массу; сильными течениями она перемешивается во всем океане; благодаря этому состав ее солей везде почти один и тот же. Однако концентрация их несколько меняется: она меньше там, где в море впадает много рек, разбавляющих морскую воду; например, в Черном море она равна около 2%; напротив, концентрация больше там, где происходит сильное испарение и мало притоков; — например, в Средиземном море

(около 3,9%) или еще значительнее в Красном море (около 4%). Вода в Балтийском море менее солона, и это море можно рассматривать, как внутреннее. Среднее содержание солей в море может быть принято равным 3,5% и главную составную часть их образует поваренная соль (хлористый натр). Состав смеси солей в морской воде для Великого океана приведен в таблице, как среднее из 77 анализов экспедиции Чэлленджера (Challenger), для Атлантического океана—как среднее из 22 анализов от мыса Доброй Надежды до Англии и для Балтийского моря—между Готландом и Эландом.

	Великий океан.	Атлантический океан.	Балтийское море.
Хлор	55,29	55,20	55,01
Натрий	30,59	30,26	30,47
Ион серной кислоты	7,69	7,91	8,00
Магний	3,73	3,90	3,53
Кальций	1,20	1,24	1,67
Калий	1,11	1,11	1,10
Ион углекислоты .	0,21	0,21	0,14
Бром	0,19	0,18	0,13
	100,01	100,01	99,95

К содержанию калия в Балтийском море причислено содержание рубидия в 0,4%. Кроме того, в анализах этой воды указывается 0,05% других веществ: железа, кремнекислоты, фосфорной кислоты; все это не принято во внимание в таблице. Поэтому

общая сумма солей для этой воды меньше, чем для других.

Удивительно, что кремнекислота и железо, которые содержатся в порядочном количестве в речной воде и в источниках, в морской воде почти совершенно исчезают. Последнее является следствием жизнедеятельности организмов, выделяющих кремнекислоту и железо из морской воды. Равным образом и углекислота и известковые соли, занимающие важное место среди солей пресной воды, играют лишь второстепенную роль в морской воде. Это объясняется малой растворимостью углекислой извести в морской воде. По Шлёзингу (Schlösing) один литр воды при 16° C растворяет только 13,1 миллигр. углекислой извести, что отвечает 5,2 миллигр. кальция и 7,8 миллиграмма CO_3. В морской воде с общим содержанием солей в 35 граммов в литре содержание извести более значительно, а именно около 420 миллиграммов при 74 миллиграммах CO_3. Последнее объясняется содержанием в морской воде других известковых солей, главным образом, хлористой, но также и сернокислой.

По Ирвэйну (Irvine) и Юнгу (Young) один литр морской воды, не содержащей ионов кальция и CO_3, может растворить в себе 125 миллиграммов кристаллического углекислого кальция, содержащего 50 миллиграммов Ca и 75 миллиграммов CO_3. Это последнее число близко совпадает с приведенным выше содержанием в морской воде иона CO_3. Углекислый

кальций выделяется из морской воды часто в виде кристаллического известняка, это явление можно наблюдать в устье Роны и на берегах Флориды; однако, большая часть его выделяется низшими организмами — кораллами, моллюсками и крылоногими. В их раковинах и известковых скелетах находится кристаллический углекислый кальций. Вычисляют, что в море ежегодно отлагается 2300 миллионов тонн химических веществ, из которых большую часть составляет углекислый кальций—около 1300 миллионов тонн, —тогда как остальные 1000 миллионов тонн, приходятся в одной трети на выделяемую организмами кремневую кислоту, 280 миллионов—на углекислый магний, 60 миллионов—на окись калия, 75 миллионов—на окись железа и родственных ему металлов, а остальное—на сернокислые соли, в большей своей части восстановляющиеся до сернистых металлов.

Содержание углекислоты в морской воде меняется с глубиной. На поверхности оно равно приблизительно 43 миллигр. в литре, но быстро падает, так что уже на глубине 50 метров оно не превышает 34 миллигр. На дне, на больших глубинах, оно снова приближается к 47 миллигр. в литре [1]). Следствием этого повы-

---

[1]) С содержанием углекислоты в морской воде связан очень важный биологический вопрос. Дыхание животных сопровождается выделением углекислоты из крови или жидкостей ее заменяющих. Этот процесс зависит от соотношения между растворимостью углекислого газа в крови и его пар-

шения является постепенное растворение раковин, оседающих из поверхностных слоев, где наблюдается органическая жизнь. Поэтому на глубине свыше 3000 метров не находят более раковин крылоногих, тогда как более плотные раковины глобигерин встречаются еще на глубине до 5000 метров. От этого же зависит то обстоятельство, что на морском дне тем меньше извести, чем больше глубина. На глубине 900 метров содержание извести не менее 86%, на глубине 4000 метров оно равно 47% и быстро падает с глубиной, так что на 5000 метрах оно не превышает 17%, а на 6000 метрах едва доходит до 1%. На больших глубинах лежит глина, окрашенная железом в красный цвет.

Кроме углекислоты, морская вода поглощает и другие газы из атмосферы, из них кислород имеет громадное значение для органической жизни в море. Поглощенное количество тем меньше, чем выше тем-

---

циальным давлением в атмосфере (по закону Генри-Дальтона) Растворимость углекислоты в крови в свою очередь зависит от содержания в ней солей (между прочим, работы И. М. Сеченова). С другой стороны, содержание углекислого газа в воздухе поддерживается постоянным и регулируется громадной поверхностью соприкосновения атмосферы с морской водой, при чем состав и концентрация солей в этой последней играет существенную роль. Таким образом, состав крови и морской воды должны быть косвенно координированы по отношению к содержанию углекислоты в воздухе. То же в общем относится и к кислороду. *Н. Ш.*

пература. Тогда как при 0° С в литре воды растворяется 15,6 куб. сант. азота, при 40° С растворенное количество уменьшается наполовину; кислорода поглощается при 0° С—8,18 куб. сант. и при 36° С половина этого количества. В воздухе на 21 часть по объему кислорода содержится 79 частей азота; напротив, газовые объемы, растворенные в воде, содержат 34 части по объему кислорода на 66 частей азота, как это следует из приведенных выше чисел.

Кислород необходим не только для органической жизни моря, но также и для окисления отмерших существ, которые он сжигает в углекислоту. Эта роль кислорода объясняет характерное распределение углекислоты на различных глубинах моря. Начиная с верхних слоев, в которых протекает богатая органическая жизнь, содержание углекислоты в воде с глубиной быстро падает. В то время как на поверхности литр воды содержит 43 миллиграмма углекислоты, на глубине 50 метров он содержит всего только 34 миллиграмма. На большей глубине содержание снова возрастает, и на глубине .90 метров оно уже равно 49 миллиграммам. Этот прирост зависит от сгорания остатков мертвых организмов, погружающихся на дно. Глубже содержание углекислоты снова падает, и на глубине 200 метров оно равно тому, которое наблюдается на поверхности моря; оно остается почти неизменным до морского дна, где снова воз-

растает, благодаря притоку холодной воды, богатой углекислотой.

Благодаря процессам окисления потребляется поглощенный кислород и содержание его быстро убывает с глубиной. Бьюкенен (Buchanan) нашел следующие цифры для содержания кислорода в газах морской воды на различной глубине Атлантического океана в экваториальной области:

На поверхности	33,7%
На глубине 370 метр. . . .	23,4%
На глубине 550 метр. . . .	11,4%
На глубине 800 метр. . . .	15,5%
На глубине 1600 метр. . . .	22,6%
На глубине 2000 метр. . . .	23,4%

И в данном случае увеличение содержания на больших глубинах вызывается притоком холодной воды.

В Черном море, в котором содержание солей сильно возрастает с глубиной, охлаждение верхних слоев зимою не может вызвать циркуляции воды на глубине большей, чем 50 метров. Поэтому в нижние слои не поступает кислорода, и оседающие органические вещества окисляются за счет сернокислых солей, из которых образуется сера и сероводород. До глубины в 90 метров это загрязнение не заметно, но глубже возрастает очень сильно, так что на глубине 125 метров литр воды содержит 71 куб. сант. сероводорода, 200 метров—215 куб. сант., 500 мет-

ров—570 куб. сант. (измеренные при 0° и нормальном давлении). Вследствие этого содержания сероводорода всякая жизнь прекращается на глубине 90 метров. Аналогичное явление, хотя и в более слабой степени, наблюдается в Балтийском море, где во многих местах происходит образование сероводорода на некоторой глубине. Но оно не настолько сильно выражено, чтобы убить всякую жизнь на дне. Содержание сероводорода вызывает образование сернистых металлов как в воде, так и на дне морском.

Таким образом, постепенно изменяются соли, приносимые реками в моря, превращаясь в те, которые приведены в анализах состава морской воды. Они указаны там в качестве «ионов», соединяющихся в соли,—это наиболее правильный способ выражения результатов. Прежде было в ходу называть готовые соли или, вернее, те соли, которые надо было бы взять, чтобы получить раствор, подобный морской воде. Мы приведем такое сочетание по Диттмару (Dittmar).

	В проц.
Хлористый натр	77,76
» магний	10,88
Сернокислый магний	4,74
» кальций	3,60
» калий	2,47
Углекислый кальций	0,34
Бромистый магний	0,22
	100,01

Натрий, конечно, находится в морской воде не только в виде поваренной соли, но также в виде сернокислой соли, и даже в большем количестве, чем сернокислый калий и кальций, вместе взятые. Точно так же углекислый натрий и бромистый натрий присутствуют в больших количествах, чем углекислая известь и бромистый магний. Совершенно нерационально выражать состав морской воды так, как это прежде делали Диттмар и другие химики, и теперь перешли к способу выражения состава солей в воде, указывая содержащиеся в них ионы. Если хотят знать, как получить искусственную морскую воду, например, для аквариев, то, пожалуй, прежний способ выражения удобнее. Из сопоставления Диттмара следует, что семь девятых всего содержания солей в морской воде может быть выделено из нее в виде поваренной соли. Поваренная соль в высшей степени важна для человека,—взрослый человек ежегодно потребляет ее в количестве 5—6 килограммов и потому с давних времен применяли морскую воду для добывания соли в виду большого ее содержания (2,7%). Когда еще не нужно было рассчитывать стоимости топлива, кипятили морскую воду, пока при кипячении не выпадала сравнительно трудно растворимая поваренная соль. И так как другие соли оставались при этом в растворе, то получался продукт, очень мало ими загрязненный. Если выпаривание продолжалось и дальше, то под конец выделялись

и другие соли, особенно в большом количестве магнезиальные соли, которые загрязняли поваренную соль. Говорили тогда: «соль потеряла свою соленость». Шведский король Карл XII очень интересовался «вываркой» соли на западном берегу Швеции. Во время войны с Данией было нелегко снабдить Швецию солью.

Теперь больше не готовят соль кипячением. В южных странах с их сильной инсоляцией заставляют морскую воду испаряться в плоских бассейнах, в которые она вводится из моря. Большие приспособления такого рода находятся близ Кадикса и Фигейрас в Испании, близ Сетубаля в Португалии и Кальяри в Сардинии. Дают прежде воде отстояться в отстойниках, после чего она поступает в ряд испарительных бассейнов, в которых кристаллизуется гипс, сернокислый калий и магний; наконец, она переходит в бассейны, в которых выделяется, главным образом, поваренная соль. Остающийся маточный рассол, содержащий, главным образом, хлористый магний, спускают обратно в море. Полученная, таким образом, очень нечистая соль складывается в пирамидальные кучи. Хлористый магний в них притягивает влагу из воздуха, расплывается и стекает. Таким образом, соль постепенно очищается, но в ней все-таки, кроме влаги, остаются 3—7% примесей, с которыми она и поступает в продажу. Если хотят получить совершенно чистую соль, то надо дальше переработать

продукт. Поваренная соль принадлежит к важнейшим химическим сырым материалам.

Такое испарение морской воды в большом масштабе происходило в природе и образовало большие залежи соли; самые важные из них находятся в окружности Стассфурта в Пруссии. В южных Штатах Северной Америки нашли в последнее время еще более мощные залежи соли.

В 1849 г. Узильо (Usiglio) исследовал, в какой последовательности соли выпадают при испарении воды, взятой из Средиземного моря близ Сетт. После того, как литр испарился наполовину, выделились 3 миллиграмма окиси железа и 64 миллиграмма углекислого кальция. Когда объем уменьшился до 190 куб. сант., выпали еще 53 миллиграмма углекислого кальция и 560 миллиграммов гипса. При объеме в 112 куб. сант. выкристаллизовалось еще 906 миллиграммов гипса и только тогда начала выпадать поваренная соль; при испарении до 64 куб. сант., кроме 12,91 гр. поваренной соли, выделились еще 0,198 гр. гипса, 0,017 гр. сернокислого магния и 0,043 гр. хлористого магния; выпавшая соль оказалась, таким образом, довольно чистой и содержала только 2% посторонних примесей. При дальнейшем концентрировании, до 30 куб. сант., получалась еще довольно чистая соль, так как на 10,52 гр. она содержала только 21 миллиграмм гипса, 44 миллиграмма сернокислого магния, 58 миллиграммов хлористого магния и 99 миллиграммов

бромистого натрия, что составляет вместе только 2%. Дальнейшее сгущение до 23 куб. сант. дало 2,28 грамма поваренной соли с 25 миллиграммами сернокислого магния, 24 миллиграмма хлористого магния и 52 миллиграмма бромистого натрия, вместе 4,2% примесей. При дальнейшем испарении до 16,2 куб. сант. примеси составляли 30,7%. При этом выпало 1,41 гр. поваренной соли с 0,538 гр. сернокислого магния, 0,027 грамма хлористого магния и 0,062 грамма бромистого натрия. В остающемся маточном растворе (16,2 куб. сант.) остались 2,59 грамма поваренной соли, 3,16 грамма хлористого магния, 1,85 грамма сернокислого магния, 0,33 грамма бромистого натрия и 0,53 грамма хлористого калия. Из этого видно, что если хотят получить достаточно чистую поваренную соль, то не должны испарять морскую воду более, чем до 1/40 части первоначального своего объема. В опыте Узильо общее содержание солей во взятой морской воде было равно 3,77%.

Чрезвычайно точные исследования «морских соляных отложений» сделаны Ван'т Гоффом (van't Hoff) и его учениками для того, чтобы изучить в высшей степени важные для промышленности и сельского хозяйства отложения соли в окрестностях Стассфурта. В этих пластах находятся 30 различных минералов. Большую часть составляют хлористые соли, после них стоят сернокислые. В меньшем количестве находятся борнокислые и углекислые соли

(известняк), еще в меньшем—минералы, содержащие бром и иод, а также соединения аммиака и азотной кислоты. Найдены также медь и гелий. Ван 'т Гофф исследовал условия, при которых могли образоваться минералы, входящие в состав стассфуртских отложений. Определяющими условиями при выделении соли из раствора являются прежде всего состав этого раствора, температура и в малой степени давление. Влияние этого последнего фактора исследовано не было. Ван 'т Гофф и его ученики производили опыты при обыкновенном атмосферном давлении. Относительно температуры Ван 'т Гофф сделал следующие интересные наблюдения. Перечисленные ниже минералы не могут выделяться из раствора, если температура ниже, чем приведенная в таблице:

Глауберит ($CaSO_4$. Na_2SO_4)	10° C
Лангбейнит (K_2SO_4. $MgSO_4$)	37° »
Лэвит (Na_2SO_4. $MgSO_4$ 2,5 H_2O)	44° »
Вангоффит (3 Na_2SO_4 $MgSO_4$)	46° »
Два последних вместе	60° »
Кизерит ($MgSO_4$.H_2O) вместе с сильвином (KCl)	72° »
Лангбейнит вместе с кизеритом и сильвином	85° »

Ван 'т Гофф назвал этот ряд солей «геологическим термометром» и склонился к предположению, что в виду частого нахождения во многих местах двух последних комбинаций температура при обра-

зовании отложений должна была быть от 72° до 85° С. Но это очень невероятно. На основании геологических данных принимают, что температура на поверхности земли в этих местностях не была прежде много выше, чем теперь. Можно предположить, что эти соли выделялись из морской воды при температуре ниже 20° С, а затем были покрыты осадочными отложениями. Благодаря этому температура их повысилась. Она возрастает на 30° С на каждый километр глубины. Поэтому было бы достаточно 2,5 километров напластования, чтобы повысить температуру выше 85° С и этим вызвать такое превращение солей, благодаря которому могли выделяться лангбейнит с кизеритом и сильвином. Освободившаяся при этом вода, растворившая часть других солей, была выдавлена в трещины гор. Когда масса охладилась до современной температуры, то не могли образоваться обратно прежние минералы, так как их составные части были унесены вместе с диффундирующими растворами прочих солей. Существуют различные указания на то, что сернокислый кальций в этих отложениях первоначально выделился в водном состоянии, т.-е. в виде гипса ($CaSO_2 . 2H_4O$), а для этого требуется температура раствора не выше 25° С. Вероятно, она колебалась между 10° и 25° С.

Стассфуртские отложения имеют необычайную мощность. Около Шперенберга, близ Берлина, бурили до глубины 1.460 метров, не достигнув нижнего

яруса. Пласты распространяются на большие области Эльзаса до северного Ганновера и дальше в Шлезвию и Польшу. Море, очевидно, должно было покрывать около 250.000 кв. километров. Колоссальные количества соли и гипса, отложившиеся в этом бассейне, отвечают испарению морской воды на глубину около 100 километров. Так как это море несомненно было менее глубоким (не более 1 километра глубиной), то испарение должно было продолжаться очень долгий промежуток времени и под конец вода собралась в небольшие бассейны, где и произошла окончательная кристаллизация. В настоящее время подобное явление происходит в Карабугасе, который лежит в восточной части Каспийского моря. Вследствие сильного испарения и недостаточного притока пресной воды из окружающих бухту частей суши, наблюдается постоянное поступление воды из Каспийского моря в эту бухту, благодаря которому вносится в нее ежедневно не менее 350.000 тонн солей. Вода в бухте настолько солона, что в ней не может существовать никакая жизнь и из нее выпадают соли. На берегу отлагаются кристаллы гипса, а зимой—сернокислого натрия, который летом при нагревании воды снова растворяется. Поваренная соль, составляющая, как всегда, главную массу содержащейся в воде соли, остается в растворе.

Стассфуртские соляные отложения разрабатывались с XVIII ст. или, вероятно, даже еще раньше. В

этой местности выходят соляные источники, вода которых сгущалась на так наз. градирнях и затем выпаривалась для получения соли. Позднее провели буровые скважины до соляных пластов, из которых выкачивался соляной раствор. В 1843 г. в Стассфурте была заложена шахта до соляных пластов. Верхние слои оказались настолько загрязнены магнезиальными солями, что их нельзя было применить в дело и пришлось откинуть, как «отбросовые» соли. Но скоро открыли в них большое содержание калия, который делает из них в высшей степени ценный продукт, так как они служат исходным веществом для добывания калия, необходимого в сельском хозяйстве и в технике.

За пределами Германии тщательно искали таких же калийных залежей, но до сих пор безуспешно. Только в старых соляных копях в Кардоне в Испании несколько лет тому назад нашли калийные соли. Эти копи куплены Францией. Об их ценности еще ничего нельзя сказать. В Аргентине близ Леончито находятся залежи каменной соли с 17,5% хлористого калия. Многие водоросли поглощают калий из морской воды. В Сев. Америке сделаны были попытки добывать его из золы водорослей, но, повидимому, результаты оказались экономически неудовлетворительными. До сих пор наиболее обещающим способом добычи калия, кроме разработки соляных копей, повидимому, является упомянутое выше

использование остатков при обжигании цемента, но пока оно дает еще мало результатов.

Залежи каменной соли, обыкновенно содержащей еще гипс, очень распространены. В Польше, Австрии, Венгрии, Румынии, Испании, на юго-востоке и северо-востоке России, в Сев. Африке, центр. Африке, Сев. Америке, особенно в Луизиане и Техасе, а также в штатах Нью-Иорк, Юта и в Канаде они встречаются очень часто. Залежи каменной соли находятся также и в Аргентине и на некоторых коралловых островах Тихого океана. Последние отложения, состоящие главным образом из гипса, образовались, очевидно, при высыхании лагун. Большие залежи каменной соли находятся также в Индии [1]).

В таком же отношении, как многочисленные реки к океану, стоят к внутренним морям стекающие в них потоки. От их свойств зависит состав накопляющихся солей.

Вода известного соленого озера в Юта (Сев. Америка) имеет приблизительно тот же состав, что и в океане. Его соли содержат, однако, больше натрия и калия и несколько меньше магния, сернокислых,

---

[1]) Главные залежи каменной соли в России находятся в Илецкой Защите (Оренбургской губернии), в Славянске (Харьковской губ.), в Бахмуте, а также в Вятской и Пермской губерниях, где издавна известны были выходы соленых источников. Кроме того, в России встречаются соленые озера, например, Эльтонское и Баскунчакское. *Н. Ш.*

бромистых и углекислых солей, чем в океане. Общее содержание соли изменяется; в октябре 1913 г. оно равнялось 20,3%. В западных Американских штатах, Неваде и Калифорнии находится несколько щелочных озер, например, Большое Содовое озеро в Неваде и Борное озеро в Калифорнии. Они содержат главным образом поваренную соль, но вместе с тем значительное количество буры. Некоторые из таких озер служат для добывания этого вещества.

Такие же озера встречаются в Южн. Африке, Азии, Америке.

Самым большим внутренним закрытым морем является Каспийское море. У устьев двух впадающих в него рек — Урала и Волги — вода лишь слабо солона, так же как и во всем море, за исключением залива Карабугас, где содержание солей может достигать 29%; в среднем концентрация соли равна около 1,3%. В Аральском море содержание соли приблизительно то же; только в нем несколько больше сернокислых солей и менее хлористых, больше магния и калия, но меньше натрия, чем в океане.

Мертвое море по своему характеру резко отличается от других морей. Здесь содержание соли повышается от 19% на поверхности воды у северной оконечности моря, до 26% на глубине 300 метров на юге, у Рас Фешках. Для сравнения приведем анализы солей этих морей.

	Каспийское м.	Карабугас.	Мертвое м. (сев.).	Мертвое м. (юг).
Хлор	42,04	53,32	65,31	67,30
Бром	0,05	0,06	2,37	2,72
Ион серн. кислоты (SO_4)	23,99	17,39	0,31	0,24
Ион углекислоты (CO_3)	0,37	—	—	—
Натрий (Na)	24,70	11,51	11,65	5,50
Калий (K)	0,56	1,80	1,85	1.68
Кальций (Ca)	2,29	—	4,73	6,64
Магний (Mg)	5,97	15,83	13,28	15,9
	99,97	100,000	100,000	100,000
Общее содержание соли в %%	1,294	28,50	19,22	26,00

Существенное различие солей Карабугаса и Мертвого моря заключается в почти полном отсутствии сернокислых солей у последних; напротив, количество хлористых солей в них повышено. Далее кальциевые соли содержатся в бóльшем количестве в последних и почти отсутствуют в первых. И в том и в другом случае отсутствуют углекислые соли. Обращает на себя внимание высокое содержание брома в Мертвом море.

Состав солей, отлагающихся в замкнутых морях, зависит, конечно, от состава воды в них. Многие из этих озер летом совершенно высыхают: например, озера в Неваде и Калифорнии в Сев. Америке. Из Содового озера близ города Рагтоуна в Неваде кристаллизуется почти исключительно нейтральный и кислый углекислый натрий, который загрязнен одинаковыми количествами (2 — 3%) поваренной соли и сернокислого натрия и состоит главным образом из

троны ($Na_2CO_3 . NaHCO_2 . 2H_2O$). Эта соль добывается в больших количествах из некоторых озер, например, из озера Суэна в Калифорнии. Точно так же из некоторых озер Калифорнии добывается и бура, которая из них выкристаллизовывается. По Георгу Бэкеру (Georg Becker) эти озера питаются ключами, имеющими вулканическое происхождение, и, кроме буры, содержат также аммиак. Вулканические фумароли в Тоскане (Италия) также утилизируются для добычи борной кислоты, а водяной пар, выходящий из них, применяется для паровых машин. Во многих горячих источниках в Иеллоустонском парке и в Венецуэлле наблюдается также сочетание борнокислых и аммиачных солей. Равным образом и в издавна эксплоатируемых в Тибете месторождениях буры, происходящей из горячих ключей, находятся аммиачные соли и сера, которая часто сопровождает такие месторождения. В Калифорнийских пустынях азотнокислые соли заменяют собой аммиачные соли в месторождениях буры. Тоже самое наблюдается и в обширных отложениях натронной селитры в пустынях Тарапака и Атакама в Чили, в месторождениях буры в Аргентине и калийной селитры в Кохабамба в Боливии.

Азотнокислые соли очень ценны. Они образуются в природе действием бактерий на азотистые органические вещества. Во влажных местностях азотнокислые соли растворяются и поглощаются растениями. Поэтому в больших массах они накапли-

ваются только в сухих местностях и пустынях. Самые большие залежи селитры находятся в упомянутых выше пустынях Атакама и Тарапака в Чили. Другие залежи селитры расположены в Боливии, Колумбии и Аргентине. О происхождении этих залежей высказывались различные мнения. Наиболее вероятно, что они имеют вулканическое происхождение, но при их образовании важную роль играло и разложение бактериями органических веществ [1]).

Над океаном и твердой земной корой простирается воздушное море. Оно состоит из немногих газов, главную массу которых составляют азот и

[1]) Эти отложения представляют еще тот интерес, что служат важным источником добывания иода, имеющего широкое применение в медицине и технике. Иод нигде в природе не встречается большими массами, хотя и входит в состав морской воды и в небольших количествах распространен всюду, находится даже в теле животных и человека. В залежах чилийской селитры он находится в виде натровой соли иодноватой кислоты ($NaJO_3$). Из нее иод добывается восстановлением при помощи сернистой кислоты; обыкновенно его соединяют с медью в иодистую соль закиси меди и в таком виде доставляют в Европу для дальнейшей переработки и очистки. Кроме чилийской селитры, источником добывания иода служат морские водоросли, содержащие в своей золе иногда до 3% иода. Такая переработка водорослей проивводится в Нормандии, Шотландии, Норвегии, Японии. Сделаны были попытки добычи иода и в России (в Крыму на Мурмане и друг. местн.), но пока они еще не дали практических результатов. *Н. Ш.*

кислород, а именно 78,1 и 21 объемных процента. Остальное падает на долю так наз. благородных газов, главной составной частью которых является аргон; количества остальных, т.-е. криптона, ксенона, неона и гелия, совершенно ничтожны. Благородные газы не играют никакой роли в экономии природы. Их употребляют—особенно неон—для наполнения электрических лампочек накаливания. Кроме указанных газов, в воздухе находится небольшое количество углекислого газа и водяных паров [1]).

---

[1]) Точный состав чистого, сухого воздуха по объему и по весу таков:

1.000 литров = 1 куб. метр = 1.293 граммов содержат:

780,3	литра	азота
209,9	»	кислорода
9,4	»	аргона и друг. благор. газов
0,3	»	углекислого газа
0,1	»	водорода

1.000 граммов = 1 килограмм = 773,39 литра содержат:

755,14	грам.	азота
231,47	»	кислорода
12,92	»	аргона и друг. благ. газов
0,46	»	углекислого газа
0,01	»	водорода

Содержание благородных газов таково:

1 куб. метр воздуха содержит:

0,012	литров	неона	= 0,011	грам.
0,004	»	гелия	= 0,0007	»
0,00005	»	криптона	= 0,00019	»
0,000006	»	ксенона	= 0,000035	»

Н. Ш.

Азот воздуха в последнее время приобрел большое значение, так как удалось связать его химически в виде аммиака, азотной кислоты и так наз. цианамида—вещества очень важного для промышленности и сельского хозяйства [1]). Сам по себе азот,

[1]) Вопрос об азоте затронут автором и в дальнейшем изложении лишь вскользь, а, между тем, он представляет собой очень важную проблему в химии, разрешенную в течение последних десятилетий. Азотные соединения необходимы для жизни как животных, так и растений, а, между тем, свободный азот в атмосфере является инертным веществом, которое только в исключительных условиях входит в соединения с другими элементами, образуя вещества, служащие для питания растений, а через них и животных. Громадная масса азотистых веществ совершает круговорот, переходя из растений в тело животных, затем поступая в почву и возвращаясь снова в растение. Этот круговорот мог бы поддерживать баланс соединений азота в природе, считая даже, что часть их уходит в недра земли при образовании ископаемых углей, а часть возвращается в атмосферу в виде инертного азота при естественных пожарах и некоторых процессах гниения и разложения; неизбежная убыль пополнялась бы действием атмосферного электричества и работой так наз. нитрифицирующих бактерий, способных образовать азотистые соединения из свободного азота. Но человек нарушил правильность этого баланса своей интенсивной жизнью и культурой. Громадное количество азотистых веществ потребляется им для минерального удобрения и для производства различных технических веществ, особенно взрывчатых; только соединения азота, вложенные в почву, сохраняются при этом для азотного баланса, остальные для него теряются, так же как все соединения азота из дров, углей и иного топлива, сжигае-

в том виде, в котором он находится в воздухе, не имеет никакой цены, так как он везде может быть получен без труда. Чтобы получить чистый азот из воздуха, поглощают из последнего кислород с помощью какого-нибудь восстановительного вещества,

---

мого в обыкновенных печах и топках,—они поступают в воздух в виде бесполезного свободного азота. Мировое потребление селитры превысило в последние годы перед войной 3.000.000 тонн, потребление солей аммония — 1.500.000 тонн. До конца прошлого столетия источники соединений азота были только естественные: чилийская селитра (см. выше); аммиачные соли, получаемые при сухой перегонке ископаемых углей; небольшое количество давали „селитряницы“ перегнивающие в присутствии извести, особенно в теплых странах, всякого рода отбросы. Залежи чилийской селитры доставляли ежегодно свыше 2.500.000 тонн. При постоянном росте потребления, даже не принимая во внимание мировой войны, этих залежей могло хватить до 1930—1940 года. Запасы аммиака также ограничены общими запасами угля; кроме того, искусственное окисление аммиака до азотной кислоты сопряжено с потерей части связанного азота. Все это создавало угрозу „азотного“ голода и заставляло еще в прошлом столетии искать искусственных методов связывания азота в его соединения.

Еще в 1859 году г-жа Лефебр взяла патент на получение окислов азота при пропускании через воздух искр переменного тока. В девяностых годах прошлого столетия на Ниагарском водопаде был построен первый опытный завод для получения азотной кислоты из воздуха при пропускании ряда искр между барабаном и вращающимся колесом с платиновыми электродами. Позднее шведский профессор Биркеланд и инженер Эйде заметили, что значительное количество

например, фосфора. Газы атмосферы могут быть отделены друг от друга также охлаждением, сжижением и последующим испарением, что применяется и в технике.

азотной кислоты получается при образовании ряда прерывистых вольтовых дуг в магнитном поле. В Швеции был построен первый завод азотной кислоты, давший практические результаты. Впоследствии такие заводы возникли во всех культурных странах и были усовершенствованы практические приемы. Благодаря работам Нернста и его учеников были выяснены и теоретические основы процесса: для образования окислов азота из свободного азота и кислорода требуется не только очень высокая температура (при 2.400° из 100 частей воздуха образуется 2,3 части окиси азота, при 4000°— 10 частей, но и быстрое охлаждение, своего рода химическая „закалка“ в том состоянии, которое отвечает высокой температуре; при медленном охлаждении образовавшиеся окислы азота снова разлагаются на азот и кислород.

Если бы для получения азотной кислоты из воздуха пользовались энергией сжигаемого угля, то в принципе для общего баланса азота это не давало бы никакого выигрыша: выход связанного азота в лучшем случае покрывал бы собою убыль его при сгорании топлива. Поэтому заводы азотной кислоты из воздуха пользуются энергией воды в водопадах и горных реках. Мировое производство азотной кислоты достигло уже в 1913 г. 43.200 тонн, а к 1919 г. оно возросло более чем в *десять* раз, дойдя до 467.000 тонн.

Кроме описанного метода утилизации атмосферного азота, существуют также и другие. Некоторые металлы (магний, литий, бор) фиксируют азот в виде нитридов, (напр., Mg_3N_2), которые с водой образуют аммиак. Практическое значение имеет способ французского инженера Серпека, в котором

Кислород вследствие его окислительных свойств имеет громадное значение для химических процессов. Он применяется во многих производствах. Так как воздух содержит только 21% кислорода, а во многих случаях важно иметь его в концентрированном виде, то в последнее время его выделяют в чистом виде охлаждением. Кислород сжижается при такой температуре, при которой азот еще остается газо-

---

окись алюминия (боксит) нагревают с углем в атмосфере азота; образующийся металлический алюминий дает с азотом нитрид, выделяющий с водой аммиак. Еще большее практическое значение имеет фиксация азота карбидом кальция CaC_2, при чем образуется так наз. кальций-цианамид — CN_2Ca. Он с водой дает аммиак и может быть непосредственно применен для удобрения. Ежегодное мировое производство этого продукта достигло перед войной 157.000 тонн, но за последние годы, оно чрезвычайно развилось и еще в 1918 г. доходило до 1.300.000 тонн, при чем около 500.000 приходилось на Германию.

В последнее время, особенно во время войны, в Германии приобрел большое значение синтез аммиака непосредственно из азота и водорода по Габеру (см. ниже гл. 11). Реакция ведется под давлением, при не очень высокой температуре (иначе аммиак разлагается) и в присутствии катализатора. Добыча аммиака этим методом достигла после войны в Германии общего количества свыше 120.000 тонн ежегодно.

Из этого краткого очерка видно, что опасность азотного голода человеком вполне устранена. Разрешение этой задачи является крупным достижением науки и техники. Химия одержала победу над воздухом, пожалуй не менее важную, чем механика летательными аппаратами. *Н. Ш.*

образным, и потому он этим путем может быть отделен от последнего.

Водяные пары и углекислый газ играют в воздухе в высшей степени важную роль для питания растений, а вместе с тем и для поддержания жизни на земле вообще. То же надо сказать и о кислороде.

В воздухе находятся в малом количестве и другие газы. Водород несомненно всегда находится в атмосфере. В самых верхних слоях он приобретает первенствующее значение. В воздухе содержатся также углекислый газ, окись углерода и сернистый газ, образующийся при сгорании каменного угля.

Вследствие электрического разряда (грозы) в воздухе образуются озон, азотистая и азотная кислоты и аммиак. Хотя эти газы содержатся в совершенно ничтожных количествах в воздухе, но они имеют большое значение. Особенно важны соединения азота, так как они оседают с дождем на землю и служат на пользу растениям.

Воздушное море в своем первоначальном состоянии имело, вероятно, совершенно иной состав, чем теперь. Без сомнения, в те времена, когда земля имела температуру 1200° и еще не образовались твердые тела, состав газов был такой же, как в солнечной атмосфере. В нее входили пары металлов и углерода, окись углерода и водород в больших количествах, а также кислород и, вероятно, азот и благородные газы,

из которых несомненно доказано присутствие гелия. Во время охлаждения кислород должен был поглотиться парами металлов; оставшаяся свободной часть была связана водородом. Можно составить себе представление о самой древней атмосфере, если исследовать пары, выбрасываемые вулканами. В них, кроме перечисленных газов, входят различные кислые пары: углекислота, сернистая кислота и даже немного соляной кислоты; они действуют на образовавшиеся окиси металлов, превращая их в хлористые и углекислые соли, тогда как сернистокислые соли восстановляются в сернистые металлы. В настоящее время хлористые металлы собрались в морской воде, а сернистые металлы и углекислые соли отложились в виде каменных пород. Некоторая часть углекислоты смешалась с воздухом, образуя важную составную часть его. Когда образовалась твердая земная кора, главными составными частями воздуха были азот, благородные газы, водород и углекислый газ; кислород входил лишь в незначительном количестве. Жизнедеятельностью растений образовались из углекислоты углеродистые вещества, составляющие тело растений, превратившиеся впоследствии в торф, бурые, каменные и другие ископаемые угли. Вычислено, что находящиеся в земле угли приблизительно соответствуют находящемуся в воздухе кислороду. Поглощенная из воздуха углекислота постепенно заменялась выделяющейся из вулканов. Эта углекислота в

большей своей части потреблена на образование известняков и других углекислых солей, меньший процент ее превратился в драгоценные ископаемые угли. Жизнедеятельность растений настолько интенсивна, что благодаря ей, по вычислениям, вся содержащаяся в атмосфере углекислота исчезла бы в 37 лет. Но вследствие сгорания и гниения мертвых организмов [1]) в воздух возвращается столько же углекислоты, сколько ее потребляется, за вычетом, конечно, небольших количеств углерода в виде торфа и углей [2]). Кислород, углекислота и водяной пар—наиболее важные для жизни составные части воздуха. Главная его масса — азот — более неподвижна, но несомненно также принимает участие в круговороте вещества в природе. Электрические разряды вызывают образование небольших количеств соединений азота, которые уносятся дождем в почву и помогают развитию растений. Некоторые растительные организмы, особенно некоторые бактерии, могут усвоять азот непосредственно из воздуха и вводить его таким образом в тот круговорот, на котором зиждется вся жизнь.

---

[1]) А также вследствие дыхания животных. *Н. Ш.*

[2]) Большие количества углекислоты фиксируются в виде трудно растворимых солей, особенно кальция и магния. *Н. Ш.*

Глава IX.

Источники энергии.

В предыдущем мы отметили тот факт, что при химическом взаимодействии двух или нескольких тел образуются новые вещества, свойства которых часто очень сильно отличаются от первоначально действующих друг на друга веществ. Так при действии желто-зеленого газа, хлора, на легкий металл, натрий, получается общеизвестная поваренная соль, которая нисколько не похожа на оба исходных вещества. Этим обусловлено бесконечное разнообразие различных веществ, которые получаются химически. Однако, не одно только вещество изменяется при химических процессах, но и запас энергии, которая превращается в тепло. Это выделение тепла может иногда быть очень значительным. Например, при указанном выше процессе соединения 35,5 граммов хлора с 23 граммами натрия в 58,5 граммов поваренной соли *выделяются* 97.590 грамм-калорий. Грамм-калория представляет собой сотую долю тепла, потребного для нагревания

одного грамма воды от 0° до 100°. Иногда тепловой эффект химической реакции может быть и отрицательным. Например, при соединении 197 граммов золота с 127 граммами иода — иодное золото — *потребляется* 5.520 грамм-калорий. Но этот процесс не совершается произвольно при обыкновенной температуре и может быть осуществлен лишь косвенным путем; иодное золото получается только, переходя через другие соединения золота и иода, но не непосредственно. Это правило имеет настолько широкое применение, что термохимическая школа, которая занималась изучением тепловых процессов в химических реакциях, защищала ту точку зрения, что ни один химический процесс не может совершаться без выделения тепла. Знаменитые представители этой школы — француз Марц. Бертело (Marcelin Berthelot) и датчанин Юлий Томсен (Julius Thomsen) — энергично защищали этот взгляд. Но это правило не имеет общего значения. Это вытекает уже из того, что тепловой эффект при растворении многих солей — отрицательный, т.-е. иными словами при растворении многих солей в воде наблюдается охлаждение. Например, при растворении 58,5 граммов поваренной соли в воде *поглощается* из окружающей среды 1.180 грамм-калорий. Это явление до известной степени аналогично поглощению тепла при плавлении льда; в этом случае должно быть затрачено 80 грамм-калорий на превращение

каждого грамма льда при 0° в один грамм воды той же температуры. На этом обстоятельстве основаны так называемые охлаждающие смеси для получения низких температур: в хозяйстве, например, часто пользуются смесью льда или снега с солью при приготовлении мороженого. При этом как плавление льда, так и растворение соли в получившейся воде поглощает тепло. Таким путем можно достигнуть температуры до 20° ниже нуля. Смесь снега и хлористого кальция действует еще энергичнее: при помощи ее можно получить температуру в 50° ниже нуля.

Может показаться странным, что термохимики не замечали односторонности того взгляда, что при всех химических процессах должно выделяться тепло. Они просто говорили: растворение соли в воде не есть химический процесс. Этот спор разрешен уже давно и не в благоприятном для них смысле. Однако, они были правы в том, что все процессы, протекающие при низких температурах — а к таким надо отнести все обычные в природе температуры воздуха, — сопровождаются выделением тепла; но по закону, выведенному Ле-Шателье и Ван'т Гоффом из теории тепла, при повышении температуры условия изменяются, так что чем выше температуры, тем чаще наблюдаются процессы, протекающие с поглощением тепла. Поэтому высокие температуры применяются для получения веществ с большим запасом энергии: например, озона из кислорода, карбида каль-

ция из известника и угля, соединений азота с кислородом воздуха и т. д.

Выделение тепла или, вообще говоря, выделение энергии при химических процессах для человеческой культуры, по крайней мере, так же важно, как изменение при этом свойстве вещества. Достаточно подумать о том, что огонь служит человеку, главным образом, присущим ему теплом; свет, который он дает, можно считать особой формой выделяемой энергии. Надо напомнить здесь о наших фабриках и средствах передвижения, которые приводятся в действие той энергией, которая получается при сжигании угля в печах и топках паровых котлов.

Еще в давние времена люди осознали, что вся энергия получается нами от солнца, и по тому солнце считали источником, дарующим все блага. Наука также признала, что вся энергия на земле происходит от солнца, за исключением, вероятно, энергии, развиваемой приливами и отливами, причина которых лежит во вращении земли вокруг своей оси. Но можно, если угодно, не признавать этого исключения, так как вращение земли несомненно осталось от вращения солнечной туманности, от которой отделилась земля и из главной массы которой возникло солнце. Тепло, которое мы получаем при сжигании дерева, торфа или каменного угля, исходит также от солнца, и энергия этого горючего материала, точно так же, как энергия питательных веществ, поддержи-

вающих нашу жизнь, может рассматриваться, как сохраненные запасы солнечного тепла.

Ежегодно расходуемое излучением солнечное тепло необъятно велико. Оно измеряется не менее чем 1,55 грамм = калориями на один грамм непостижимо большой массы солнца, составляющей 19×10^{32} граммов, т.-е. по обычному начертанию — 19 с 32-мя нулями. Ежегодная потеря тепла солнцем равна, следовательно, 3×10^{33} грамм-калорий, из которых на долю земли приходится одна 2260 миллионная часть, или иными словами 133×10^{22} грамм-калорий. Часть этой энергии используется растениями. По расчету Шредера (Schröder) растения перерабатывают на земле ежегодно 60 биллионов тонн углекислоты, превращая ее в органические вещества. Каждому грамму углекислоты отвечают 2.200 грамм-калорий, следовательно, на всю поверхность земли приходится 132×10^{18} грамм-калорий или одна десятитысячная всей получаемой солнечной энергии. Если сравнить с этим тепло, получаемое ежегодно сжиганием ископаемого топлива, то получим следующие цифры. При потреблении 1.500 миллионов тонн угля ежегодно, это тепло равнялось бы 12×10^{18} грамм-калорий или всего только одной одиннадцатой части солнечного тепла, используемого растениями. Из этого числа, по Шредеру, 67% приходится на леса, 24% на посевы, 7% на растительность степей, 2% на плохие земли, пустыри, полярные страны и т. п.

Это необъятное количество тепла в 32×10^{32} грамм-калорий солнце излучало, повидимому, не претерпевая изменения, в течение всех времен, пока существует жизнь на земле. Так, вероятно дело обстояло, если судить по геологическим отложениям сохранившихся остатков живых существ прежних времен. Этот промежуток времени определяется приблизительно в миллиард лет. Из этого следует, что солнце должно обладать источниками тепла, размеры которых непостижимы для нас на земле. По большей части это, без сомнения, особые химические процессы, совершающиеся на солнце,—процессы, аналогичные радиоактивным превращениям, которые развивают гораздо больше тепла, чем все другие известные нам химические реакции.

Во всяком случае количества энергии, которые служат на пользу живой природе на земле, как бы они ни казались нам велики, составляют ничтожно малую долю тепла, излучаемого нашим мощным солнцем. Общее количество ископаемых углей, находящихся в земле, оценивается отвечающим около 8.000 биллионов килограммов углекислоты, или в 133 раза больше, чем это соответствует перерабатываемой растениями ежегодно угольной кислоты и приблизительно в 1.500 раз больше, чем ежегодное потребление угля. Так как мы имеем полное основание надеяться, что род человеческий будет существовать много дольше, чем 1.500 лет, то приходится, к сожалению,

сознаться в том, что, даже при экономном потреблении ископаемого топлива, через полтора тысячелетия его больше не останется. Кроме того, часть угля залегла в таких глубинах под землей, что добыча его едва ли вообще возможна. Доступные же нам угли будут израсходованы задолго до этого срока. Вычисляют, что английские угли будут потреблены менее, чем через 200 лет. Относительно запасов в Соед. Штатах Сев. Америки, которые находятся в лучших условиях, чем другие культурные страны, полагают, что они могут в течение около 1.500 лет покрывать потребление, если оно не слишком возрастет; если же повышение потребления пойдет теми же шагами дальше, как оно шло до сих пор, то и эти запасы истощатся через 150 лет. В Англии уже лет через 50 будет очень туго с углем. Из этого ясно видно, что человечество должно вести угольное хозяйство иначе, чем до сих пор. Еще хуже обстоит дело с другими сортами топлива. В последней главе мы еще вернемся к тем мероприятиям, которые должны быть приняты, чтобы природных богатств хватило как можно дольше.

Другой источник энергии, который для многих стран, напр., для Швеции, Норвегии, Италии, Швейцарии и других горных местностей, имеет гораздо бо̀льшее значение, чем каменный уголь, заключается в водопадах. Чтобы иметь возможность сравнивать стоимость водяной силы с силой пара, мы примем, что лошадиная сила в час отвечает потреб-

лению $^2/_3$ килограмма угля. Мы принимаем также что производство идет целый год непрерывно, т.-е. 8.769 часов. Тогда лошадиная сила × год отвечает 5.840 килограммам или в круглых цифрах 5,8 тоннам угля. Для водяной силы принимают, что падение одного кубического метра воды в секунду с высоты в один метр отвечает одной лошадиной силе. Количество энергии в миллион лошадиных сил соответствует, как сказано выше, 5.800.000 тоннам каменного угля,— результат вполне достижимый для лучших современных паровых машин. Возникает далее вопрос, сколько же имеется в распоряжении человека водяных лошадиных сил. Но здесь мы можем дать лишь неопределенный ответ, так как приток воды меняется в зависимости от времени года. Например, шведские водопады, работая в течение шести месяцев, могут дать 10 миллионов лошадиных сил, но только $6^3/_4$ миллионов—при работе в течение девяти месяцев, и еще меньше—при работе круглый год. Девятимесячная работа считается практически наиболее приемлемой и говорят о ней, как о «среднем водяном запасе». Для обозначения этого понятия часто применяется термин «белый уголь». Сила, которую можно получить при правильном его использовании, несколько превышает вычисленную нами. В таблице приведена сводка среднего водяного запаса, который может быть использован в главнейших странах Европы и Америки по подсчетам Кёна (Koehn) и Каплана (Kaplan).

	Лошад. сил.	На 1-го жит.
Канада	26.000.000	4
Соед. Штаты	100.000.000	1
Норвегия	13.000.000	5,2
Швеция	6.750.000	1,17
Финляндия	2.600.000	0,8
Исландия	2.000.000	22,0
Швейцария	1.500.000	0,4
Италия	5.500.000	0,15
Испания	5.200.000	0,26
Франция	5.860.000	0,15
Австрия	6.130.000	0,12
Россия	3.000.000	0,02
Германия	1.420.000	0,02
Балканские госуд. . .	10.000.000	0,6
Англия	960.000	0,02

	Миллионов лошад. сил.
Европа	65
Азия	236
Африка	160
Сев. Америка	160
Южн. Америка	94
Австралия	30
Общее число . .	745

Из этой таблицы видно, насколько Америка имеет в этом отношении преимущество перед остальным миром. В Европе наиболее выгодное положение занимают Скандинавские страны (за исключением Дании), при чем особенное преимущество имеет Нор-

вегия. За ней следует Швейцария и Италия, и в еще лучшем положении находятся Балканские страны. Далеко отстают от них равнинные страны—Германия, Россия, Англия, организовавшие свою промышленность за счет ископаемых углей. В общем Европа может рассчитывать на 65 миллионов лошадиных сил или около 65% того, чем располагают Соединенные Штаты Сев. Америки.

Приблизительное использование в культурных странах 300 миллионов водяных лошадиных сил отвечало бы ежегодному потреблению 1740 миллионов тонн каменного угля, т.-е. несколько больше, чем современное его потребление.

Во внеевропейских странах существуют также очень мощные водопады. Например, водопад Виктория на реке Замбезе в 119 метров высоты мог бы доставлять 35 миллионов лошадиных сил, или в пять раз больше, чем мощный Ниагарский водопад. В Южной Америке есть очень большие еще и до сих пор неиспользованные водопады. Небольшая табличка, приведенная нами выше, указывает на число водяных лошадиных сил, приходящихся на различные страны. Самый приблизительный подсчет приводит к общей сумме в 750 миллионов лошадиных сил.

Можно было бы думать, что не представит трудности заменить паровую силу силой падения воды. Но это не так. В Швеции водяная сила, примененная к промышленности, превышала паровую в 1897 году

на 69%, а в 1916 году на 91%. Первая за этот промежуток времени возрасла с 207.000 до 925.000 лошадиных сил, последняя—с 123.000 до 481.000. Применение водяной силы возрасло сильнее, чем—паровой силы, но это явилось следствием неслыханно высоких цен на уголь в течение двух лет войны—1915 и 1916. В промежуток же лет с 1897 по 1914 применение паровой силы возрастало в большей степени, чем водяной.

Возникающие здесь затруднения заключаются в том, что большинство водопадов находится обычно в горных и пустынных местностях, в которых фабричная деятельность неудобна, благодаря сложности сообщений и транспорта. Но существуют все-таки многие водопады с большим падением воды, которые могут быть использованы с выгодой. По подсчету Серрандера (Serrander) в одной только Швеции они дали бы 3,5 миллионов лошадиных сил, из которых не менее 2/3 пришлось бы на самые северные области страны. Самые важные в промышленном отношении центральные районы Швеции в этом отношении могут дать мало: их пригодные к использованию водопады могли бы дать всего около 110.000 лошадиных сил. То же справедливо и для большинства внеевропейских водопадов. Поэтому приведенные выше цифры надо значительно уменьшить, вероятно более чем на половину, поскольку приходится принимать во внимание и экономические соображения. Но в будущем, когда лучшие и наиболее производительные залежи угля

будут истощены и цены на уголь возрастут еще выше тогда окажется возможным использовать силу водопадов с большей выгодой.

Неудобство в использовании водяной силы заключается еще и в том, что ее применение приурочено к определенным, самою природою намеченным местностям, тогда как паровая сила может быть использована повсеместно и особенно там, где в распоряжении находятся водные или иные удобные пути сообщения. Это неудобство в Швеции ощущается больше, чем в Норвегии, где большое количество мощных водопадов расположено недалеко от морского берега. Чтобы использовать водяную силу в местностях, не лежащих в непосредственном соседстве с водопадами, она должна быть превращена в электрическую энергию, которую можно передавать на расстояние. Это значительно удорожает рабочую силу, заставляет пролагать дорогую сеть кабелей и сопровождается потерей энергии. Однако такая передача силы оказалась настолько удобной, что с 1897 года, когда она в Швеции доставляла лишь 4% всей рабочей силы, в 1906 году эта доля возросла до 33%, а в 1916 году—до 75%. Большая часть использованных за последние 20 лет водопадов служит для электрических силовых установок. Электрическая сила имеет то большое преимущество перед водяной что она может ответвляться в любых количествах, до самой малой доли, и это дает возможность так наз. электрификации страны. Электричество слу-

жит не только крупной промышленности, но еще в большей степени мелкому производству, которое потребляет только несколько лошадиных сил, иногда даже менее одной лошадиной силы. В экономическом отношении последнее имеет большое значение, так как одним из неудобств в утилизации паровой силы является доходящая до высокого предела централизация в крупные предприятия.

Как ни важна водяная сила для многих местностей, Северной Америки, Скандинавии и горных стран, однако, нельзя надеяться, чтобы она могла вполне заменить собой паровую силу, получаемую сжиганием угля. В течение столетия потребление угля растет в такой степени, что на границе двух веков в промежуток десятка лет было сожжено столько же угля, как и во все предшествующие года с тех пор, как начали его употреблять. Ежегодный расход угля в течение 10-ти лет удвоился. Понятно, что это не может продолжаться дальше, так как такое развитие цивилизации вызывает непрерывно возрастающее истощение источников энергии. Наличные источники водяной силы не могут удовлетворить этой все увеличивающейся потребности. Повидимому, из этого затруднения нет другого выхода, как непосредственное использование солнечных лучей, которые по данным, приведенным выше, несут с собой на землю в 110.000 раз больше тепла, чем дает сжигание угля. Если превратить в работу только очень

небольшую часть этого тепла, то ее было бы достаточно, чтобы покрыть потребность всего мира в рабочей силе, как бы велика ни была эта потребность. И вот уже ставятся опыты, имеющие своею целью разрешить важную проблему непосредственного превращения солнечного света в механическую энергию.

Еще во времена античного мира некоторые ученые, Эвклид, Архимед и особенно Герон из Александрии, говорили о возможности использовать солнечное тепло, как источник силы. Первый опыт использовать солнечное тепло, как двигательную силу, принадлежит Мушо (Mouchot), который в 1860 г. сделал пробную установку в Африке. Она представляла собой большую посеребреную внутри медную воронку. Если ось воронки направлялась к солнцу, то все лучи, падающие на внутреннюю стенку воронки, отражались к оси и воспринимались небольшой цилиндрической, снаружи зачерненной парообразовательной камерой, которая при этом нагревалась. Аппарат давал 3,1 килограмма пара атмосферного давления в час и развивал рабочую силу в $^1/_9$ лошадиной. Солнечные лучи, падавшие на воронку, которая имела в диаметре 2,2 метра, отвечали по вычислению 3,6 лошадиным силам. Машина работала, следовательно, с коэффициентом полезного действия всего в 3%. Результат этот мало удовлетворителен. Но не надо забывать, что паровые машины того времени имели полезное действие не более 6% и что

коэффициент этот тем меньше, чем меньшие размеры имеет машина. Современные машины дают втрое лучшие результаты.

Джон Эриксон (John Ericsson) усовершенствовал машину в том отношении, что заменил дорогие отражающие воронки системой узкой, с задней стороны посеребреных и покрытых лаком стеклянных пластин, которые были расположены в железной оправе таким образом, что образовали поверхность цилиндра с параболическим сечением, в фокусе которой находилась малая паровая камера одинаковой длины с пластинами. Отражающая поверхность была установлена перпендикулярно солнечным лучам. Опыты с этой машиной были произведены в Нью-Иорке, и Эриксон утверждает, чго он получил рабочую силу в $^{1}|_{10}$ лошадиной на квадратный метр отражающей поверхности. Вероятно, этот результат надо приписать счастливым случайностям или же здесь произошла какая-то ошибка в вычислениях.

В течение последних лет опытная станция близ Каира — теперь у Ассуана — работала с 5-ю такими зеркалами громадных размеров, а именно в 60 метров длины и 4 метра ширины. Получены были довольно удовлетворительные результаты. Конструктором был американский инженер Шуман (Schuman). Паровые камеры лежат горизонтально, так же как и оси зеркал. Они вращаются при помощи механического приспособления, так что в каждый момент зер-

калà получают наибольшее количество лучей. Установка была испытана в 1913 г. Акерманом; он нашел действие ее равным 114 лошадиным силам на гектар поверхности, предоставленной зеркалам. Эта поверхность сделана в 3 раза больше отверстий самих зеркал для того, чтобы в утренние и вечерние часы они не затеняли друг друга. Акерман держится того мнения, что действие может быть легко повышено на 50%. С этим допущением, и принимая во внимание стоимость установки и эксплоатации, лошадиная сила в час обошлась бы на месте около 3,8 золотых копейки и, при превращении работы в электрическую энергию, она имела бы в близлежащем Каире себестоимость в 6,7 зол. коп. за киловатт-час, что надо признать все-таки недорогим. В Берлине непосредственно перед войной стоимость электрической энергии была для осветительных целей 18,4 зол. коп. и для технических целей — 9,2 зол. коп. за киловатт-час.

В настоящее время цены во всем мире так преувеличенно возрасли по сравнению с теми, которые были до опустошительной войны, и они так подвержены колебаниям, что нельзя сделать расчета экономической применимости этого метода. Во всяком случае опыты показывают, что в странах, почти всегда освещенных непосредственными лучами солнца, — напр., Египет и экваториальные области — подобные машины могли бы оказаться экономически полезными.

Само собой разумеется, что солнечные машины с горизонтальными осями могут быть применены только под тропиками. В Каире, лежащем под 30° северной широты, благодаря косому падению солнечных лучей по отношению к зеркалу, пропадает около 13%. Эта потеря быстро возрастает с удалением от экватора. Под 40° широты она была бы равна 23%. Практические преимущества горизонтальной установки машины, однако, настолько велики, что они вполне уравновешивают потерю 13% солнечных лучей или, что то же, потерю 13% общей площади. Часть земной поверхности, лежащая между 30-й широтой северного и южного полушарий, составляет около половины всей поверхности земли; очень значительная доля ее занята пустынями, в которых солнце светит непрерывно целыми днями, так что на земле нет недостатка в месте для установки солнечных машин.

Еще один источник силы был использован издавна— это сила ветра. Он служит везде для приведения в движение ветряных мельниц. В Америке особенно распространены ветряные двигатели. Крылья американских ветрянок делаются обычно тесно соприкасающимися друг с другом и представляют ветру круглую поверхность. Эта модель распространена также и в Европе. По американским данным 16 квадр. метров поверхности крыльев отвечают лошадиной силе. Ветряный двигатель американского образца

с длиною крыльев в 6,5 метров отвечал бы 8 лошадиным силам. Ветряные двигатели ценны, конечно, в таких местностях, в которых можно рассчитывать на не слишком сильные и достаточно равномерные ветры. Такие условия встречаются в низменных странах и на морском берегу. В Прибалтийской части Швеции ветры подходящей силой дуют только в течение $^1|_3$ года, так что двигатели стояли бы в два раза дольше, чем работали. Напротив, для Дании характерно то, что через эту страну проходят очень часто барометрические минимумы, и задача постройки ветряных двигателей приобрела там большое значение, особенно потому, что там нет ни угля, ни источников водяной силы. Известный датский физик Пауль Лакур (Paul La Cour) много потрудился над этим вопросом. Он построил механические приспособления, так наз. «кратостаты», чтобы выравнивать колебания в скорости вращения, возникающие вследствие почти постоянных перемен силы ветра. Он соединяет ось вращающего колеса с динамомашиной, чтобы запасти силу на случай безветрия путем зарядки батареи аккумуляторов или путем разложения получаемым током воды на водород и кислород, которые потом применяются для горения. Как ни остроумны подобные установки, но их все-таки недостаточно, чтобы сделать ветряные двигатели применимыми в крупной промышленности. Расходы по эксплоатации слишком велики по сравнению с паро-

вой силой — до тех пор, пока цены на уголь могут держаться на той высоте, как это было до войны. Если уголь станет дороже или совсем исчезнет с рынка, то ветряные двигатели найдут повсеместное распространение. За это говорит и то, что благоприятные для них ветры господствуют именно в тех странах, в которых неприменимы солнечные машины.

Запас энергии в ветрах невероятно высок. Свед руп (Svedrup) вычислил, что воспринятая ветрами энергия солнечных лучей составляет 2,5% общей энергии этих лучей, достигающих земли, т.-е. она в 250 раз больше, чем энергия, превращенная в растениях. Отсюда следует, что энергия ветров в значительной степени превышает энергию водопадов и вообще всякую энергию, доступную на земле, за исключением энергии солнечных лучей, которая сама является источником силы ветров и водопадов.

Солнечные лучи вызывают испарение воды с водных поверхностей, листьев, растений и влажной почвы. Образующиеся пары поднимаются воздушными течениями и переносятся в высшие области атмосферы, где они сгущаются в облака и в конце-концов оседают в виде дождя. Если бы оказалось возможным использовать энергию падающего дождя, то можно было бы произвести работу раз в 700 большую, чем при помощи энергии водопадов. Но в дождях, как и в ветрах, энергия слишком рассеяна, чтобы ее можно было бы собрать для осуществления

крупных силовых заданий без чрезвычайно обширных установок. То же до известной степени справедливо и для солнечных лучей. Напротив, энергия, запасенная в каменном угле и еще в большей степени в водопадах, сконцентрирована и в этом заключается причина ее экономического значения.

Как говорилось выше, неравномерность и перебои в работе водопадов сильно уменьшают их экономическую ценность. Это особенно относится к рекам в гористых местностях, воды которых сильно спадают в течение зимы, когда мало жидких осадков, и, напротив, высоко вздымаются во время весеннего таяния снегов, оставаясь высокими иногда в течение всего лета. Количество воды в различное время года может меняться в отношении 1 : 50. Озера, лежащие в верхнем течении рек, действуют регулирующе на общее состояние вод, и оказалось полезным, путем постройки плотин, создавать искусственные бассейны-озера для запасания водяной энергии. Для выравнивания колебаний устраиваются запасные паровые установки, которые поддерживают работу во время низкой воды или отсутствия ее притока. Это удорожает эксплоатацию. С другой стороны, во время «высокой воды» «напор» энергии бывает очень велик, и это удобно для некоторых химических заводов, которые требуют много силы и могут работать периодически. При заводах с водяной силой устанавливают также аккумуляторы для того, чтобы избежать нарушений пра-

вильной работы, вызываемых неравномерным притоком воды в различные часы дня.

В солнечных машинах приток энергии меняется от нуля в течение ночи до наивысшей величины в полуденные часы. Эта сила, которую можно получать равномерно в течение 6—8 дневных часов, прекрасно приспособлена к заводам с 8-ми часовым рабочим днем. Напротив, она неприменима непосредственно для целей освещения, которые требуют работы как раз в темные часы суток. Этому можно помочь только применением аккумуляторов. В тропических странах разница в интенсивности солнечных лучей в различные времена года сравнительно очень не велика и облачность в пустынях почти всегда равна нулю,—именно там применение солнечных машин может создать эпоху. Можно себе представить, что при помощи солнечных машин большие участки земли получили бы искусственное орошение и из пустыни превратились бы в плодороднейшие страны. При помощи солнечных машин можно было бы производить там лед и тем облегчать условия жизни.

Самые неудобные в смысле равномерного получения силы—ветряные двигатели. Сила ветра в высшей степени непостоянна и не поддается расчетам. Ветер может совершенно прекращаться на некоторое время. Природа не создала никаких запасных бассейнов для энергии ветров, каковыми для рек являются моря,

болота и почвенные воды. Самая насущная и важная задача в этом направлении—это создание дешевых и удобных аккумуляторов. Как солнечные лучи, так и воздушные течения наполняют природу избытком энергии. И возникает серьезная задача собрать эту энергию в период избытка и сохранить ее для периодов недостачи. Несомненно, что изобретательный гений человечества в этом отношении одержит немало побед. И тогда наступит новая эпоха в грядущей культуре человечества.

От ред. русск. перевода.

Среди возможных, хотя до сих пор и неподвластных человеку, источников энергии можно упомянуть еще радиоактивные силы. Радиоактивность была открыта в 1896 году Эдмондом Беккерелем (Edmond Becquerel) на соединениях урана, которые способны без какого бы то ни было внешнего воздействия непрерывно испускать лучи, вызывающие тепловое химическое и электрическое действие. Вначале это явление было загадкой, но вскоре работами самого Беккереля, а также Пьера и Марии Кюри (P., M. Curie), Ретерфорда (Rutherford) и других ученых выяснилось, что радиоактивные силы обусловлены процессами внутри самого атома, который при этом разрушается и распадается на более простые.

Это был первый случай, когда удалось наблюдать, хотя и независимое от воли человека, превращение одного элемента в другой. Явление радиоактивного распада было обнаружено первоначально на известных ранее самых тяжелых элементах — уране и тории, а позднее на целом ряде вновь открытых элементов, из которых широкую известность приобрели радий, полоний и мезоторий. Радиоактивный распад атома протекает, как необычайной силы внутриатомный взрыв, так что выделяющаяся при этом энергия, даже несмотря на малые размеры каждого атома, становится нам заметною в виде радиоактивных лучей. Радиоактивные явления протекают во времени, и притом различные радиоэлементы распадаются с различной скоростью: одни существуют долгие промежутки времени в несколько миллиардов лет, другие, напротив, короткие мгновения, измеряемые сотыми долями секунды. Количество энергии, выделяемой при распаде атомов, необъятно велико и превосходит в миллионы раз тепло, получающееся от каких бы то ни было химических реакций, протекающих с тем же количеством вещества. Но затруднение в использовании этой энергии заключается в том, что одни радиоэлементы распадаются и выделяют свой запас энергии слишком медленно, и у нас нет средств ускорить этот процесс, а другие именно вследствие кратковременности своего существования не могут быть получены в сколько-нибудь значительных количествах. Один грамм радия

в течение полного своего распада, который в круглых цифрах можно считать продолжающимся для каждого данного препарата около 20.000 лет, выделяет $3{,}7 \times 10$ калорий, что отвечает 500 килограммам сгорающего угля, так что весь мировой запас угля можно было бы заменить одним—много двумя десятками миллионов тонн радия или иного радиоактивного элемента.

Но пока это только мечты, так как запас типичных радиоактивных элементов слишком невелик на земле и мы не знаем методов, которыми мы могли бы по собственному почину вызвать радиоактивные явления в обыкновенных элементах. Только овладев тайной управления распадом атомов, мы получили бы ключ к запасу внутриатомной энергии, превосходящему все другие ее источники. Весьма возможно, что неистощимая энергия солнца обусловлена радиоактивными превращениями, на нем совершающимися.

В последнее время, благодаря работам Ретерфорда, является надежда,—правда еще очень слабая,—на то, что человеку удастся подчинить себе и эти силы природы. Ретерфорд вызвал распад целого ряда обычных, устойчивых элементов (бор, азот, натрий, алюминий и фосфор) и заставил их разложиться с выделением водорода и, вероятно, гелия. Количественно получаемый результат ничтожен; кроме того, для разрушения атомов Ретерфорд пользуется лучами радиоактивного элемента, т. наз. ра-

дия С, который не может быть получен в сколько-нибудь значительных количествах. Поэтому практически вопрос об искусственно вызываемом распаде атомов остается нерешенным, а вместе с тем радиоактивные силы, скрытые в недрах атомов, продолжают быть нам неподвластными и недоступными, но мы получили уже право мечты,—право принципиально обсуждать возможность использования радиоактивных сил в будущем, не впадая при этом в беспочвенные фантазии, лишенные научной основы. Ничего нет невероятного в том, что за веками пара и электричества последуют века подчинения человеку внутриатомных сил [1]).

---

[1]) Кроме радиоактивных процессов, о внутриатомной энергии можно судить и на основании другого явления. Современное мировоззрение принимает ядра атомов, определяющие их массу, составленным из практически невесомых электронов (элементарных отрицательных зарядов = 1.800 о доле ядра водородного атома) и из протонов—ядер водородного атома, число которых и обусловливает атомный вес элементов. По последним исследованиям Астона все атомные веса чистых индивидуальных элементов (не представляющих собой смесей изотонов) выражаются целыми числами, но приходится принять для этого атомный весь водорода равным 1,008. Таким образом при сложении протонов в ядра других элементов наблюдается потеря массы («упаковочный эффект»), которая должна отвечать выделению энергии. Подсчет этой последней приводит к необъятным числам: 1 грамм водорода, превращаясь, например, в гелий с атомным весом 4, должен выделить $1{,}66 \times 10^{11}$ калорий, что отвечает 200.000 килловатт-

Если использование радиоактивных сил для технических задач есть вопрос, может быть, очень далекого будущего, то в настоящее время радиоактивные элементы имеют громадное культурное значение для теоретических научных исследований, так как изучение радиоактивных явлений коренным образом перевернуло все наши взгляды на строение вещества и раскрыло горизонты, о которых еще недавно не могли даже подозревать. Кроме того, радиоактивные лучи находят себе применение в медицине при лечении тяжелых заболеваний, например, злокачественных опухолей.

Источником всех радиоактивных элементов на земле являются уран и торий, из которых при распаде их атомов образуются последовательно все остальные радиоэлементы. Сами уран и торий не принадлежат к числу исключительно редких веществ и могут добываться в относительно больших количествах, измеряемых тоннами, но они обладают лишь слабо выраженной радиоактивностью. Самым удобным на практике по силе и по продолжительности действия оказался радий; он действует в миллионы раз сильнее урана, и продолжительность его суще-

---

часов. Чтобы получить такой запас энергии обычным химическим путем, пришлось бы сжечь 5.000 килограммов водорода. Не даром начинают раздаваться трусливые голоса предупреждающие об опасности опытов выделения внутриатомной энергии для самого существования земли. *Н. Ш.*

ствования измеряется тысячелетиями (каждый препарат распадается на половину в 1580 лет), но зато количество его в природе ничтожно, так как по мере того, как через ряд промежуточных стадий он образуется вновь из урана, происходит также и его собственный дальнейший распад. Добывание радия очень сложно и затруднительно. Как один из продуктов распада урана, радий находится в урановых минералах, откуда и добывается. Пьер и Мария Кюри, совместно с Бемоном (Bémont), нашли его в урановой смолке из Иоахимсталя в Богемии; она содержит главным образом окисел урана $Ur_3 O_8$. В 10.000 килограммов урановой смолки находится около 2-х граммов радия. Радий, как элемент родственный барию, выделяется из руды вместе с ним и затем отделяется кропотливой кристаллизацией хлористых солей. Ежегодная добыча радия в Иоахимстале не превышает 1—2 граммов. В 1914—1915 году в Штате Колорадо в Северной Америке началась разработка для добычи радия минерала карнотита (содержащего ванадиево-кислые уранкалий). В нем находится около 0.004 грамма радия на тонну. До 1922 года было переработано около 52.000 тонн руды и добыто всего свыше 200 граммов радия. Цена радия настолько высока, что до войны старались заменить его другими, более доступными элементами. В 1907 г. немецкий ученый О. Ган (O. Hahn) открыл среди химических потомков тория элемент, радиоактивность

которого не уступает радию и который сохраняет свою силу в течение десятка лет (он распадается на половину своего первоначального количества в 6 7 лет). Способ получения этого элемента, названного мезоторием, сохранялся первое время в секрете: он был раскрыт, благодаря работе английского ученого Содди, (Fred. Soddy) немедленно опубликовавшего результаты своего исследования. Мезоторий добывается из остатков после выделения тория из монацитового песка, находимого, главным образом, в Бразилии. На 100.000 килограммов тория приходится около 0,3 грамма мезотория. Выделение его, как и радия, производится вместе с барием, который иногда нарочно прибавляют к исходному материалу. Мезоторий обычно не выделяется в чистом виде, но препараты его оцениваются только по своей радиоактивной силе, так что приобретающий эти препараты получает не столько определенное химическое вещество, сколько определенное количество радиоактивной энергии и притом на определенное время, так как, к сожалению, мезоторий практически теряет свою силу лет через 25; через 30 лет действие его падает до $^1/_{32}$ доли первоначальной величины, если не считать постоянной и неизбежной примеси радия к мезоторию в количестве до 25%. Другие радиоактивные элементы по слабому действию или чрезвычайной трудности их добывания могут иметь значение только в научной лаборатории. Особенный интерес приобрел непосред-

ственный продукт распада атома радия — радиоктивный тяжелый газ нитон, из семьи благородных газов, родственный аргону и гелию, а также один из ближайших продуктов его дальнейшего распада — радий C. Оба эти элемента, несмотря на свою недолговечность (нитон распадается на половину в 3,8 дней, радий C — в 19,5 минут), дали возможность многим ученым, и особенно Ретерфорду с его сотрудниками, осуществить классические исследования в области радиологии и учения о строении атомов.

Глава X.

Электричество и химия.

В XVIII столетии общий интерес возбудили электрические машины, в которых электричество получалось трением стекла о подушки, особенным образом приготовленные. Особенно часто занимались изучением физиологических действий, связанных с прохождением разряда через человеческое тело, изучали также и действие разряда на различные вещества и получили много интересных результатов. Беккария (Beccaria), напр., нашел, что окислы металлов при разряде восстанавливаются в металл; так, например, цинк или ртуть освобождаются из их окисла. Ван-Марум (Van Marum) наблюдал, что иногда можно осуществить при разряде обратный процесс, т.-е. окисление металла, например, свинца, когда не устранен кислород воздуха. Он повторил также в большом масштабе опыт великого Пристлея над действием электричества на жидкости, напр., на воду, спирт, при этом ему удалось наблюсти образование водорода.

Камфора и аммиак также дают при этом водород, последний, кроме того, и азот. Дейман (Deimann) и Петс фан-Трооствик (Paets van Troostwyk)в 1789 г. разложили воду на водород и кислород. Очень интересный результат получил в 1891 году Риттер (Ritter). Он провел электрический ток от электрической машины при помощи 2-х серебряных проволок в качестве электродов через раствор соли серебра и нашел, что серебро переносится от положительного полюса к отрицательному, т.-е. в направлении тока. Годом раньше знаменитый исследователь Вольта (Volta) сделал открытие, создавшее эпоху: он построил вольтов столб. С его помощью можно было получать гораздо бо̀льшие количества электричества, чем от электрических машин того времени, которые дают малые количества электричества, но гораздо более высокого напряжения, чем вольтов столб. От этого последнего нельзя получить таких длинных искр, как от машины. В химическом действии машины уступали столбу; последний сделался излюбленным прибором химических и физических лабораторий. Еще в 1800 году два англичанина — Никольсон (Nicholson) и Карлейль (Carlisle) — разложили с помощью вольтова столба воду на ее составные части. Годом позже Дэви (Davy) начал свои в высшей степени важные опыты с вольтовым столбом, которые повели в 1807 году к открытию металлов калия и натрия, а в 1808 году — к получению кальция,

бария, стронция, магния и бора. В 1802 году шведский химик Берцелиус начал при поддержке барона Гизингера аналогичные опыты; они дали ему толчок для создания электрохимической теории, которая долгое время господствовала в науке. В 1801 году Вольта установил так наз. ряд электрических напряжений металлов, и, именно, в следующем порядке: цинк, свинец, олово, железо, медь, серебро.

Если привести в соприкосновение два из этих металлов друг с другом, то металл, стоящий в этом ряду впереди, заряжается положительно, стоящий назади — отрицательно. Риттер показал в 1801 г., что металлы вытесняют друг друга в том же порядке из растворов. Цинк, например, осаждает свинец из раствора его соли, свинец осаждает олово и т. д. Цинк может выделить из растворов все пять стоящих после него металлов, свинец — только четыре, следующих за ним самим. Риттер указал на вероятность того, что это давно известное отношение металлов друг к другу находится в близкой связи с явлениями электрическими, и потому цинк стали рассматривать и в химическом отношении, как положительный элемент по отношению к свинцу, и назвали самым положительным, а серебро, напротив, наиболее отрицательным из всех указанных выше металлов.

Берцелиус привел эти взгляды в систему, обнимающую собой и не металлические элементы. Так

Как кислород из всех своих соединений выделяется на положительном полюсе, то его он поместил, как самый отрицательный элемент, на одном конце своего ряда, тогда как калий, как самый положительный металл, получил место на противоположном конце ряда. В виду большого химического сходства серы и селена с кислородом, эти элементы были помещены на втором и третьем месте после кислорода. Этот ряд, установленный Берцелиусом, еще во многом произволен, и построенная на основании его электрохимическая теория очень искусственна; она была оставлена учеными после 30-тилетнего господства в химии.

Особенно важное подтверждение электрохимической теории дал Фарадей. В 1834 году он показал, что при электрохимическом разложении во время электролиза одно и то же количество электричества выделяет из различных соединений химически эквивалентные количества содержащихся в них веществ. Под эквивалентными количествами в химии понимают такие количества различных веществ, которые могут заменять друг друга в химических соединениях. Из этого соотношения можно заключить, что эквивалентные количества веществ связаны с одинаковыми количествами электричества.

Объяснение этой закономерности дала в 1887 году теория электролитической диссоциации. Согласно этой теории, вещества, проводящие ток, в растворе распа-

даются на составные части, заряженные положительно и отрицательно. Эти части Фарадей назвал «ионами». Когда через раствор соли пропускают электрический ток, то его прохождение осуществляется тем, что отрицательно заряженные ионы направляются к положительному полюсу, а положительно заряженные—к отрицательному.

Электролитически проводимыми веществами, т.-е. такими, которые распадаются на положительные и отрицательные ионы, являются вещества, называемые в химии «солями». К солям причисляются также кислоты и основания; кислота определяется как соль, положительным ионом которой является водород; основание есть соль, отрицательный ион которой образует группа атомов OH, состоящая из кислорода и водорода и носящая название «гидроксила». Вода состоит как электролит из положительно заряженного иона водорода и отрицательно заряженного иона гидроксила, — она представляет собой как кислоту, так и основание. Такие вещества называют «амфотерными» электролитами. К этому классу принадлежат и весьма важные в природе белковые тела [1]).

---

[1]) Свойства воды как амфотерного электролита служат причиной весьма распространенного явления, наблюдающегося при растворении в воде некоторых солей, так называемого гидролиза. Различные кислоты способны вытеснять друг друга в большей или меньшей степени из солей, в зависи-

Теория электролитической диссонации лежит в основе современной электрохимии, но она была признана не сразу. Большие затруднения, которые должна была преодолеть эта теория, лучше всего можно выяснить на примере. Предположим, что мы растворяем 1 грамм поваренной соли, $NaCl$ в 100 граммах воды. По теории большая часть соли—около 81%—распадается на отдельные составные части: положи-

---

мости от своей относительной силы или, как говорят, «жадности», т.-е. от своей способности образовать свободные ионы. То же можно сказать об основаниях. До тех пор, пока мы имеем кислоты и основания в достаточной мере сильные, они не входят в конкуренцию с водой, но из соли слабых кислот или слабых оснований разлагаются в большей или меньшей степени водой с образованием свободных кислот или соответственно оснований. Так, например, соль слабого основания—хлористый аммоний гидролизирует с образованием слабо диссоциированного гидрата окиси аммония и соляной кислоты: $NH_4C + H.OH \rightleftarrows HC + NH_4OH$ или соль слабой кислоты—хлорноватистокислый натрий гидролизирует с образованием гидрата окиси натрия и недиссоциированной хлорноватистой кислоты: $NaOCl + H.OH \rightleftarrows NaOH + HOCl$. В первом случае в растворе получается сильная кислота, т.-е. избыток ионов, и реакция становится кислой, во втором—получается сильное основание—избыток он-ионов, и реакция делается щелочной. Так как всякий гидролиз представляет реакцию обратимую, ограниченную пределом, то в растворе гидролизирующей соли концентрация кислоты или щелочи не возрастает выше определенной величины, но зато поддерживается постоянной, даже если какая-нибудь посторонняя реакция потребляет кислоту или щелочь: гидролизирующая соль служит регули-

тельно заряженный натрий — Na и отрицательно заряженный хлор — Cl. Со времени Дэви каждый химик знает натрий за очень мягкий металл, который плавает на воде и растворяется в ней, разлагая ее. Он знает также, что при этом из воды H_2O отделяются водородные ионы — H, которые попарно соединяются в водородный газ — H_2 — и выходят на воздух, тогда как натрий соединяется с освободившимся гидроксилом, образуя гидрат окиси натрия,

---

рующим запасом H или OH ионов. Этим очень часто пользуются в практике, когда почему нибудь неудобно применить слишком энергичную кислоту или особенно слишком энергичную щелочь. Вместо последней, берут часто соль сильного основания и слабой кислоты. Так сода (No_2 Co_3) или бура (No_2 B_4 o_7) очень охотно применяются вместо свободной щелочи при различного рода промывках, при фотографическом проявлении, при осторожных нейтрализациях и т. д. Углекислый натр или также натровые соли амфотерных белковых веществ поддерживают в крови постоянную, но слабую щелочную реакцию. Особенно важное на практике применение находит себе гидролиз в химизме действия мыла, которое представляет собой натровые соли слабых «жирных» кислот (пальмитиновой, маргариновой, стеариновой), получаемых при разложении сала щелочью. Эти соли гидролизируют с водой, образуя свободную натронную щелочь и свободные жирные кислоты, например: $C_{17}H_{35}COO\,Na + H.\,OH \rightleftarrows NaOH + C_{17}H_{35}COOH$. Образующаяся щелочь действует отмывающе, так как разлагает жиры, склеивающие пыль и грязь загрязненной поверхности, а свободная жирная кислота содействует образованию пены и удалению посторонних частичек во взмученном состоянии в виде взвеси. *Н. Ш.*

NaOH. Химик знает также хлор, — зелено-желтый, удушливый газ, который при растворении в воде сообщает ей свой характерный неприятный запах, вызывающий кашель, и такой же неприятный вкус. Как же можно утверждать, что 1%-ный раствор поваренной соли содержит оба эти хорошо известных вещества в виде простой смеси? На это приходится возразить, что хлор в растворе поваренной соли не представляет собой обыкновенного хлора, но хлор, заряженный отрицательным электричеством, и точно так же натрий в растворе соли — не обыкновенный металлический натрий, но заряжен положительным электричеством. На это соображение противники возражали, что нельзя себе представить, чтобы электрические заряды могли бы внести такое большое изменение в свойствах хлора и натрия. Глубокое изучение атомов, которое стало возможно благодаря открытию радиоактивных явлений, обнаруживает, однако, что химические свойства атома вполне зависят от его электрического заряда, и по нашим современным представлениям само собой понятно, что ион хлора совершенно отличен от нейтрального атома хлора именно потому, что первый из них несет на себе заряд, которого нет у второго. Современное учение об электричестве говорит нам, что само электричество состоит из отдельных единиц заряда, которые можно сравнить с атомами. Наименьшая частица отрицательного электричества «э л е к т р о н».

Поэтому ион хлора состоит из атома хлора, который соединен с электроном; ион натрия — из атома натрия, от которого, напротив, отщеплен один электрон.

Большой успех, которого в короткое время достигла ионная теория, зависит от того, что она могла в простой форме объяснить реакции, применяемые в аналитической химии, т.-е. самые основные и простейшие химические реакции. Рассмотрим, например, одну из характернейших реакций определения серебра или хлора. Если раствор какой-нибудь хлористоводородной соли, например, хлористого натра, т.-е. соли, одним ионом которой является хлор-ион, приливать к раствору соли серебра, например, азотнокислого, то образуется белый творожистый осадок, который по своему внешнему виду напоминает свернувшееся молоко. Прежде говорили, что эта реакция характерна как для серебра, так и для хлора. Это неверно, так как раствор хлорноватокислого калия, имеющего формулу $KClO_3$, не дает творожистого осадка с раствором азотнокислого серебра, хотя хлор входит в состав хлорноватокислого калия. Ионами этой соли являются ион калия—K и ион хлорноватой кислоты—ClO_3. Вообще ионы соли образуются положительно заряженной металлической составной частью и отрицательно заряженным остатком, входящим в частицу. Приведенная выше реакция характерна для *иона* хлора, а не для самого хлора. Существует очень много так называемых органических соединений,

которые не дают реакции на хлор-ион, несмотря на то, что содержат хлор. Это вполне понятно, хотя прежде не могли себе этого уяснить. В качестве второго примера приведем положительно заряженный ион окиси железа, который содержится в растворах окисных железных солей; он образует с желтой кровяной солью (железисто-синеродистый калий) характерный темно-синий осадок — берлинскую лазурь. Однако эта реакция свойственна далеко не всем соединениям, содержащим железо. Железисто-синеродистый калий сам содержит железо, как на это указывает его название, и, само собой понятно, один не может образовать берлинской лазури. Кроме того, существует много соединений железа, например: соли закиси железа или нитропруссидные и железосинеродистые соли, а также многочисленные органические вещества, содержащие железо, которые не образуют берлинской лазури с желтой кровяной солью. Соли закиси железа образуют с ней белый осадок, который быстро окисляется на воздухе или в содержащих кислород жидкостях и приобретает при этом синюю окраску. Реакции, подобные описанной нами, служат признаками для определенных ионов, и так как соли в растворах распадаются на ионы, то вполне естественно, что все соли, содержащие один и тот же ион, дают одну и ту же реакцию, именно ту, которая характерна для общего их иона. Если его нет, то данная реакция не наступает. Это простое

объяснение внесло порядок и влило научное содержание в аналитическую химию. Теория электролитической диссоциации удовлетворила давно ощущавшуюся потребность и это дало ей общее признание. Теория электролитической диссоциации дала, кроме того, ответ на многие вопросы физики и химии; например, на обширный вопрос о так называемых «аддитивных» свойствах; они определяются такими величинами, которые, как в случае удельного веса, электропроводности, оптического преломления и т. д., слагаются в виде суммы трех выраженных в определенных единицах значений, из которых одно характерно для растворителя, второе—для положительного и третье—для отрицательного иона. Далее нашлось объяснение для общей закономерности в выделении тепла при смешении двух растворов, из которых один содержит основание, другой — кислоту или вообще оба содержат соли; были объяснены также закономерности для скорости реакций в растворах.

Можно легко наблюдать на опыте способность ионов к передвижению. При легком нагревании приготовляют раствор нескольких %-ов поваренной соли и 4% желатины в воде и прибавляют к нему несколько капель лакмусовой тинктуры; лакмус есть краска, встречающаяся в некоторых водорослях; в нейтральной среде она лилово-красная, основания окрашивают ее в синий цвет, кислоты — в красный Такой раствор наливают в горизонтальную трубку с двумя

воронками на обоих загнутых кверху концах и оставляют стоять спокойно, пока жидкость не застынет, что при обыкновенной температуре происходит быстро, затем в одну воронку наливают слабый щелочной раствор едкого натра—NaOH, который содержит ионы OH, а в другой — разбавленную соляную кислоту, содержащую — H-ионы. В щелочь погружают отрицательный, в кислоту — положительный полюс гальванической батареи. Положительные ионы под влиянием тока направляются от положительного полюса к отрицательному. Положительные ионы проникают в узкую горизонтальную трубку, и так как присутствие H-ионов означает кислую реакцию, то лакмус окрашивается в красный цвет и граница между этой и первоначальной лиловой окраской передвигается тем дальше по трубке, чем дольше продолжается опыт. Таким же образом передвигаются и отрицательные ионы OH из второй воронки в направлении противоположном току (от отрицательного полюса к положительному) и во время опыта проникают постепенно в узкую трубку со стороны отрицательного полюса; их передвижение заметно по щелочной реакции, которая обнаруживается синим окрашиванием лакмуса. При этом наблюдают, что ионы H движутся гораздо скорее (в 1, 81 раз), чем OH-ионы. Это отношение можно точно установить, если измерить красный и синий участки в узкой трубке с желатиновым раствором.

Исследование относительной скорости передвижения ионов имело громадное значение для электрохимии, и в этой области заслуживают упоминания важные работы Гитторфа (Hittorf), произведенные между 1850 и 1859 годами. Передвижение ионов определялось химическим анализом электролизуемого раствора вокруг анода (положительного полюса) и катода (отрицательного полюса). Исследовалось содержание раствора и до пропускания электрического тока, т.-е. иными словами до электролиза, а также определялось время прохождения тока. Таким путем Гитторф мог установить, какие вещества и сколько каждого передвигалось к аноду в течение 1 секунды. Также определялось и передвижение к катоду. Эти два определения проверяли друг друга, так как общее содержание раствора до и после электролиза должно было оставаться неизменным. Конечно, необходимо было принять во внимание газы, которые могли выделяться при электролизе; количество их легко было учесть, включая вольтаметр в цепь электрического тока. Из количества, протекающего во время электролиза электричества, указываемого этим прибором, можно по закону Фарадея вычислить количества выделяющихся на электродах газов, обыкновенно кислорода на аноде и водорода на катоде. Таким методом были найдены указанные ниже величины «подвижности» наиболее важных ионов при 18° С. Кроме Гитторфа, в области этих измерений имеет

за собой большие заслуги также Кольрауш (Kohlrausch).

H 315; K 64,6; Na 43,5; Li 33,4; NH_4, 64; Ag 54,3
½ Ba 55; ½Ca 51; ½Mg 45; ½Zn 46; ½Cu 46; ½Pb 61.
OH 174; Cl 65,5; F 46,6; NO_3 61,7; ClO_3 55; $C_2H_3O_2$ 35;
½SO_4 68; ½C_2O_4 63 [1]).

Отсюда можно вычислить электропроводность солей. Получаемые при этом числа представляют собой так назыв. «эквивалентную электропроводность» приведенных выше ионов при 18°C. Под эквивалентной электропроводностью раствора понимают удельную электропроводность [2]), деленную на концентрацию, выраженную в граммэквивалентах на куб. сантиметр. Наоборот, удельную электропроводность получают помножением эквивалентной на концентрацию, выраженную в граммэквивалентах на куб. сант. Эти вычисления справедливы, однако, только для очень разбавленных растворов. Для растворов средних концентраций надо вводить некоторый множитель, который всегда меньше единицы и который выражает собой степень диссоциации. Ниже мы принимаем его за единицу.

---

[1]) Числа даны в относительных единицах. $C_2H_3O_2$—ион уксусной кислоты, C_2O_4—щавелевой кислоты. *Н. Ш.*

[2]) Удельной электропроводностью называют электропроводность вещества, находящегося в одном куб. сантиметре раствора, помещенного между двумя электродами. *Н. Ш.*

Все это лучше всего уяснить себе на примере. Определим, например, удельную электропроводность при 18°С для 1%-го раствора поваренной соли или, правильнее, раствора, содержащего 1 грамм соли в 100 куб. сант. Эквивалентный вес поваренной соли NaCl равен $23+35{,}5=58{,}5$, концентрация в граммолекулах на куб. сант. равна, следовательно, $1/_{58{,}5}\times 1/_{100}=0{,}000171$ и удельная электропроводность K равна $0{,}000171\times(43{,}5+65{,}5)\times 1$, или так как в данном случае вместо единицы надо поставить 0,81, то $K=0{,}0151$.

Для степени диссоциации наблюдаются некоторые закономерности. Приводимая ниже таблица показывает значение для трех солей хлористого калия KCl, сернокислого калия K_2SO_4 и сернокислого магния $MgSO_4$ в растворах N раз нормальных. Нормальный раствор хлористого калия содержит 74,6 грамм соли в литре раствора: $K=39{,}1$, $Cl=35{,}5$ и $KCl=74{,}6$. Для ½ K_2SO_4 получаем число 87,1 грамм в литре, т. к. $2K=78{,}2$, $S=32{,}4$, $0=64$, т.-е. $K_2SO_4=174{,}2$ и эквивалентный вес ½ K_2SO_4 равен 87,1. Для ½ $MgSO_4$ это число равно 60,2; N раз нормальный раствор содержит N раз такое количество в 1 литре.

N.	KCl	½ K_2SO_4	½ $MgSO_4$
0,01	94,1	87,1	67,8
0,1	86,0	71,0	44,8
0,5	78,7	58,3	31,3
1	75,6	53,2	25,6
2	71,2	—	18,9

Приблизительно такие же цифры получаются для других солей, которые составлены из двух одновалентных ионов, например, для $NaCl$ (хлористый натр), KNO_3 (азотнокислый калий), уксуснокислого калия и т. д. Они справедливы также для кислот, состоящих из двух одновалентных ионов, например, соляная кислота HCl, бромисто-водородная кислота HBr и т. д., а также для того же типа оснований: едкий калий (KOH), едкий натр ($NaOH$) и т. д. Для указанных здесь солей надо заметить, что они на основании электропроводности приводят к степеням диссоциации несколько меньшим, чем указанные в таблице для хлористого калия. Так, число для 0,1 нормального раствора хлористого натрия равно 84,4 или для одно-нормального раствора той же соли — 68,3. Это зависит, вероятно, оттого, что растворы этих солей имеют бо̀льшее внутреннее трение, чем растворы хлористого калия; это отклонение возрастает с повышением концентрации. К сернокислому кальцию очень близко стоят другие соли, диссоциирующие на два одновалентных и один двувалентный ионы, например, $NaSO_4$ сернокислый натрий, $CaCl_2$ хлористый кальций и т. п. Также ведут себя соли с двумя двувалентными ионами, напр., сернокислая медь $CuSO_4$ или сернокислый цинк $ZnSO_4$; в отношении степени диссоциации они стоят близко к сернокислому магнию.

Все эти числа относятся к 18°С. Однако, подвижность ионов сильно возрастает с температурой: подвижность

водородного иона на 1,5%, гидроксильного —на 1,8%, других одновалентных ионов на 2,3%—2,5% на каждый градус, если положить значение для 18°C за единицу. Степень диссоциации с повышением температуры несколько падает, хотя и незначительно. С помощью приводимых цифр можно вычислить приблизительно электропроводность солей при обыкновенной температуре. Это имеет практическое значение. Легче всего вычислить электропроводность для 18°C и тогда на каждый градус выше 18° прибавлять приблизительно 2,4%. Для температур ниже 18°C, вместо того, чтобы прикладывать, вычитают 2,4% на каждый градус ниже этой температуры. Для растворов серной кислоты температурная поправка на каждый градус равна приблизительно 1,3%, а для одноосновных кислот, каковы соляная или азотная, — приблизительно 1,5%, для едкого калия она равна 1,9%.

В теоретическом отношении слабые электролиты, именно слабые кислоты, например, уксусная, и слабые основания, например, аммиак, ведут себя гораздо правильнее: для них оказывается справедливым закон действия масс, установленный Гульдбергом и Воге (Gudberg, Waage).

Впервые на это указал Оствальд (Ostwalb) и дал этим сильный толчок развитию теории диссоциации. Оказывается, что при не слишком больших разбавлениях электропроводность в растворах этих слабых кислот и оснований возрастает приблизи-

тельно пропорционально корню квадратному из концентраций. Таким образом удельная электропроводность раствора уксусной кислоты падает на половину, когда его объем увеличивается путем разбавления в 4 раза. Предполагается при этом, что температура остается постоянной, так как электропроводность у этих кислот и оснований возрастает с температурой приблизительно так же, как и у других кислот и оснований.

Объяснение того факта, что сильные электролиты не подчиняются закону Гульдберга и Воге, представляло большое затруднение. Ближайшее исследование показало, что отклонения исчезают при чрезвычайно больших разбавлениях,—при концентрациях ниже $^1/_{5000}$-нормальной. Для практических вычислений эта особенность не имеет значения, но она представляет большой теоретический интерес. Отклонения при больших концентрациях, повидимому, зависят от того, что диссоциация повышается взаимным влиянием ионов соли друг на друга.

Этот взгляд с большим успехом защищается Вальденом. Он нашел важное подтверждение этому в опытах с растворами в других жидкостях, кроме воды [1]).

---

[1]) Хотя в главных чертах основные положения теории электролитической диссоциации не подверглись изменению до наших дней и находят себе блестящее подтверждение в новейших воззрениях на строение атомов и процесс ионизации,

Большая закономерность в изменениях электро проводности растворов солей с концентрацией привела к применению изменений электропроводности, как средства определения содержания солей, для чего очень удобна легкая выполнимость и большая точность метода, особенно при определении этим путем содержания соли в морской воде. Но тот же метод применим также и для речной, и питьевой воды, и для технических растворов, сахарного раствора, сточных вод и пр. Им же пользовались для определения раство-

---

однако взгляд на свободные ионы в растворах должен был несколько видоизмениться. Работы многих исследователей но особенно школы американского ученого Джонса (Johns), над электропроводностью электролитов в смесях двухрастворных, над числами переноса, над изменением цвета растворов различной концентрации и в присутствии различных примесей, показали, что ионы в растворах соединяются с молекулами растворителя и облекаются ими, как бы оболочкой— своего рода атмосфера или как нередко говорят шуба. Образующиеся соединения не являются прочными и не подчиняются простым стехиометрическим соотношениям. Число присоединенных к ионам молекул воды может для данного раствора колебаться в довольно широких пределах, доходя от одного до нескольких десятков. Такого рода присоединение воды носит название сольватации. Различные ионы в различной степени способны к сольватации, так, например, из ионов щелочных металлов наиболее сольватирован ион лития, наименее ион цезия. Особенно слабо сольватируется ион водорода Сольватации наблюдается не только в водных растворах, но также и в растворах других растворителей. *Н. Ш.*

римости трудно растворимых солей, каковы, например, некоторые соли кальция, хлористое серебро, серно-кислый барий и т. д. Метод оказался ценным также для определения содержания солей в растворах, происходящих из животного или растительного организма.

Вольта построил свой первый гальванический элемент из цинковых и медных пластинок, погруженных в серную кислоту. В современных элементах, вместо медных пластинок, которые легко разъедаются, обычно применяются угольные пластинки. Оказалось, однако, что такие элементы скоро теряют свою силу; последнее обусловлено тем, что при прохождении тока через элемент угольная пластинка насыщается водородом и, как говорят, «поляризуется». Прибавляя к серной кислоте окислительные средства, можно более или менее устранить это неудобство; например, в элементах Грэнэ (Grenet), часто употребляемых, особенно в школьной практике, прибавляется двухромовокислый калий или хромовая кислота. В элементе Бунзена применяется азотная кислота, которая вводится в пористый сосуд, заключающий в себе угольный электрод. В элементах Лекланше (Leclanché), применяемых обыкновенно для звонков и телефонов, окислитель состоит из перекиси марганца, окружающей уголь. В этот элемент, дающий электромоторную силу в 1,6 вольт, вместо серной кислоты входит раствор нашатыря в воде, который, подобно серной

кислоте, может растворять окись цинка, образующуюся из цинка при прохождении тока. У этого элемента по мере работы электромоторная сила значительно падает, но потом понемногу восстанавливается. Поэтому он непригоден для непрерывного пользования. Оказалось удобным «амальгамировать» цинк, т.-е. покрывать его слоем ртути, которая соединяется с цинком и держится на его поверхности, защищая его от слишком быстрого разъедания.

Самый простой из так называемых «неполяризирующихся» элементов—это элемент Даниэля (Daniell), применяемый обычно в телеграфии. Он состоит из цинковой палочки, погруженной в глиняный пористый сосуд, наполненный раствором цинкового купороса (сернокислый цинк). Глиняный сосуд погружен в стеклянную банку с раствором медного купороса и окружен цилиндрически согнутым медным листом, в котором проделано несколько отверстий для правильной циркуляции жидкости. Вместо раствора цинкового купороса, в глиняный сосуд наливают теперь обыкновенно серную кислоту, так как это несколько повышает электромоторную силу элемента и уменьшает электрическое сопротивление. Измененным элементом Даниэля является элемент Мейдингера (Meidinger); последний имеет то преимущество, что позволяет обходиться без пористого сосуда. Обе жидкости отделяются друг от друга по своему удельному весу. Медная пластинка лежит на дне стеклянной

банки, и припаянная к ней изолированная гуттаперчевой обкладкой проволока выведена на поверхность. Над медной пластинкой наслоен насыщенный раствор медного купороса, и чтобы поддержать состояние насыщения этого раствора, в него погружают узкий, оттянутый и с отверстием внизу стеклянный цилиндр, наполненный кристаллами медного купороса. Над слоем раствора медного купороса наслоен раствор сернокислого магния, и в него погружена пластинка из амальгамированного цинка. В элементе Калло (Callaud) медная пластинка окружена кристаллами медного купороса, и вместо раствора сернокислого магния применяется раствор сернокислого цинка. В элементах типа Даниэлевского при прохождении тока цинк растворяется и выделяется эквивалетное количество меди.

Особый тип элемента представляет собой купроновый элемент, электродами которого служат цинк и медь, покрытая тонким слоем окиси. Оба электрода погружены в 30—40%-ный раствор едкого калия. При замыкании тока цинк растворяется в едкой щелочи, тогда как эквивалентное количество окиси меди восстановляется на медном электроде, при чем образуется один эквивалент воды. Этот элемент удобен тем, что содержит одну жидкость и потому не требует диафрагмы, далее он не изменяется, когда стоит без употребления, так как окись меди очень мало растворяется в едкой щелочи. Но самое главное—

он может легко регенерироваться, когда окись меди потреблена; для этого достаточно дать медной пластинке полежать некоторое время в горячем месте, например в печке, при чем она окисляется воздухом. Все эти элементы последнее время вытеснены из употребления **аккумуляторами**, первый из которых был построен в 1860 году **Гастоном Планте** (Gaston Planté). Они состоят из свинцовых пластинок, погруженных в 15—20% серной кислоты. Если пропустить через них ток, при чем пластинки служат полюсами, то на одних выделяется водород, который улетает, а на других—кислород, окисляющий свинец в перекись свинца (PbO_2). Если переменить направление тока, то перекись свинца сначала восстановляется в окись, потом соединяется с серной кислотой в сернокислый свинец, а затем образуется металлический свинец в виде рыхлой, пористой массы губчатого свинца.

Частым повторением процесса обращения тока пластины разрыхляются все глубже и полнее превращаются в губчатый свинец и в перекись свинца. Это явление называется «формовкой» пластин. Для ускорения процесса формовки пластины гофрируются, продырявливаются и покрываются смесью окиси свинца, или сурика с серной кислотой. Серная кислота, применяемая для этого, должна быть вполне свободна от примесей хлористых или азотнокислых солей и посторонних металлов, иначе пластины очень скоро

подвергаются разрушению. Под конец заряжения на пластинах с перекисью свинца образуется надсерная кислота, которая распадается на серную кислоту и кислород, улетающий в виде газа. В этом случае обычно говорят: «аккумулятор кипит» — последнее служит признаком того, что заряжение окончено. Одновременно же выделяется водород и (на других пластинках).

Когда аккумулятор начинает работать, т.-е. разряжаясь давать ток, то сначала потребляется небольшой остаток надсерной кислоты и водорода на пластинах, при чем электродвижущая сила остается почти постоянной и равной двум вольтам, а затем уже начинается главный процесс, состоящий в том, что перекись свинца и свинец образуют с серной кислотой сернокислый свинец и воду по химическому уравнению:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O (+ 43,500 \text{ кал.}).$$

При этом электродвижущая сила падает сначала очень медленно, затем быстрее, приблизительно до 1,9 вольт. Можно заставить элемент работать еще некоторое время, но не рекомендуется давать электромоторной силе падать ниже 1,8 вольт. Обычно в таких случаях говорится, что аккумулятор разряжен. Долго оставлять его в этом состоянии нельзя, так как сернокислый свинец затвердевает и заряжение его вновь затрудняется. Равным образом и в том слу-

чае, если заряженный аккумулятор стоит без употребления, он частично теряет свой заряд и портится.

Свинцовые аккумуляторы сопряжены со многими неудобствами, особенно благодаря мягкости и тяжести свинцовых пластин. В виду же мягкости свинца нельзя употреблять тонких свинцовых пластин, т. к. они легко сгибаются; приходится след., изготовлять их достаточной толщины, а это увеличивает вес и не только удорожает аккумуляторы, но и мешает их применению для многих целей, например, для автомобилей. Поэтому многократно делались попытки построить аккумуляторы из других металлов, помимо свинца. До известной степени достигают этого примесью сурьмы к свинцу (т. н. жюльеновский металл с 4% сурьмы), благодаря которой свинец становится гораздо тверже. Аккумулятор с другим металлом изобретен Юнгнером (Jungner) и потом сконструирован Эдисоном. Один его полюс состоит из железной пластинки, покрытой закисью железа (и графитом), а другой из никкелевой пластинки, покрытой водной закисью никкеля. При зарядке закись железа восстановляется в губчатое железо, тогда как водная закись никкеля окисляется в гидроокись никкеля. В качестве электролитической жидкости служит едкий натр или едкий калий. Электродвижущая сила такого аккумулятора равна 1,3 вольт.

Все описанные выше элементы более или менее изменяют свою электродвижущую силу; несколько

лучше других в этом отношении — аккумуляторы; между тем для измерения электродвижущих сил требуется элемент возможно менее изменяемый. Прежде применяли для этой цели указанный выше элемент Даниэля, заполняя его серной кислотой с удельным весом, равным 1,075, и раствором медного купороса с удельным весом, равным 1,195 при 18° С. Его электродвижущая сила равна

$$1{,}176\ (1+0{,}0002\ [t-18])\ \text{вольт},$$

где t—температура в градусах Цельсия. Этот так называемый нормальный элемент Даниэля имеет тот недостаток, что медный купорос постепенно диффундирует и проникает к цинку, осаждается на нем и тем портит элемент. Поэтому для каждой серии опытов он должен составляться вновь. Элемент Даниэля с раствором цинкового купороса страдает тем же недостатком и имеет низкую электродвижущую силу; она равна 1,096 вольт.

Единственный металл, который не портит амальгамированного цинка, — это ртуть. Она поэтому и применяется теперь для построения нормальных элементов, которые долгое время сохраняют свою электродвижущую силу неизменно. Первый из таких элементов указан Гельмгольцем. Цинковый электрод его был окружен раствором хлористого цинка, другой электрод состоял из слоя кашицы, содержащей каломель (хлористая ртуть) и 10%-ный раствор хлори-

стого цинка, покрывающий собой ртуть. Электродвижущая сила такого элемента равна

$$1{,}074\ (+0{,}001\ [t-20])\ \text{вольт.}$$

В таком элементе есть тот недостаток, что концентрация цинкового раствора меняется благодаря испарению. Это неудобство устранено в элементах Кларка (Clark) применением насыщенного раствора цинкового купороса, не меняющимся, пока температура остается постоянной. Один полюс этого элемента состоит из цинковой амальгамы с 10% цинка и 90% ртути, прикрытой слоем из кристаллов сернокислого цинка, другой полюс образуется чистой ртутью со слоем кристаллов сернокислой закиси ртути и над ней сернокислого цинка. Между обоими полюсами находится раствор сернокислого цинка, который благодаря присутствию его кристаллов поддерживается в состоянии насыщения. Электромоторная сила такого элемента равна

$$1{,}433\ (1+0{,}0084\ [t-15])\ \text{вольт.}$$

Цинк и цинковую соль Уистон (Weston) впоследствии заменил кадмием и сернокислым кадмием, последний в виде насыщенного раствора в кристаллах. Электромоторная сила элемента Уистона равна

$$1{,}019\ (1+0{,}00004\ [t-20])\ \text{вольт.}$$

Он характеризуется малым изменением с температурой, которая составляет всего $^4/_{1000}$% на 1 гра-

дус; кроме того, электродвижущая сила его только на 1,9% выше одного вольта, что делает наглядным непосредственные результаты измерений.

Нормальные элементы с ртутью не выдерживают без изменения сколько-нибудь значительной силы тока. Это приходится принимать во внимание при употреблении их. Элемент Гельмгольца в этом отношении наименее чувствителен.

Гальванические элементы могут совершать работу,—например, приводить в движение моторы. Необходимая для этого энергия доставляется элементом. Если взять для примера элемент Даниэля, то необходимая энергия получается от вызываемого цинком выделения меди из раствора медного купороса. На 1 грамм-эквивалент меди—31,7 грамма (½ атомного веса)—потребляется 32,7 граммов (½ атомного веса) цинка. Если предоставить этому процессу протекать самостоятельно, положив указанное количество цинка в раствор медного купороса, то выделяется тепло, численно равное 25,055 кал. Само собой понятно, что та электрическая работа, которую совершает эта реакция в элементах, должна соответствовать данному количеству тепла. Основываясь на этом, Гельмгольц еще в 1848 году вычислил электродвижущую силу элемента Даниэля. По его вычислению получают электродвижущую силу, выраженную в вольтах, если указанную теплоту разделить на 23,070. Это приводит к величине в 1,088 вольт, вместо наблю-

денной в 1,096 вольт. Точно также для свинцовых аккумуляторов получаем $\frac{43.500}{23.070} = 1,886$ вольт, вместо наблюденных 1,9 или 2,0 вольт. Позднее нашли, что разница зависит от того, что в аккумуляторах применяется более концентрированная серная кислота, чем та, которую Томсен применял при своих измерениях тепла, выделяемого при превращении свинца и перекиси свинца в сернокислый свинец. Совпадение в общем все-таки удовлетворительное. Но правило не всегда применимо. Подробное исследование показало Гельмгольцу, что результаты его вычисления справедливы лишь для таких элементов, электродвижущая сила которых не изменяется с температурой. Это имеет место для элемента Даниэля и для свинцового аккумулятора; в других случаях не получается совпадающих с опытом цифр. Гельмгольц показал, однако, какую поправку надо вводить, имея в виду изменения с температурой; произведенные этим путем вычисления вполне совпадают с опытом.

Прежде применяли главным образом элементы Бунзена с азотной кислотой. У них имеется тот недостаток, что они выделяют вредные для здоровья газы, поэтому их оставили и употребляют теперь исключительно свинцовые аккумуляторы, которые заряжаются при помощи динамомашины. При зарядке им сообщают некоторый запас энергии и часть ее

получают обратно при разрядке. Часть, однако, оказывается потерянной и она больше при быстрой разрядке, чем при медленной. При разрядке в течение 10-ти-12-ти часов получают 83% затраченной энергии, т.-е. 17% при этом теряется. Можно спросить себя, почему не пользуются энергией непосредственно, но заставляют ее предварительно перейти в аккумулятор. Ответ на это легко дать: причина этого лежит в нерегулярном потреблении электрической энергии. Во время большей части ночи большинство производств не работает, электрическое освещение требуется в меньшей степени, электрический трамвай не ходит и потому в это время пользуются получаемой на электрических силовых станциях энергией для зарядки аккумуляторов, чтобы запасти ее для дневного времени, когда потребность опять сильно возрастает.

Электрохимические процессы очень часто применяются в химической промышленности. Самый старый из подобных процессов—это гальваническое золочение, серебрение и никкелирование. Предметы, которые надлежит покрыть слоем благородного металла, подвешиваются в ванну, состоящую из раствора соли, обычно двойной цианистой соли данного благородного металла с цианистым калием, и пропускают ток, который осаждает золото или серебро на предметах; если они сами не металлические, то слоем графита их делают электропроводными.

Для никкелирования применяют обычно никкелево-аммиачную сернокислую соль в растворе, слабо подкисленном лимонной кислотой. Тем же путем осаждают медь и железо. Таким же образом можно изготовлять медные трубы, заставляя медь осаждаться на вращающихся вальцах. Такие трубы лучше обыкновенных паянных медных труб. Этот метод применим и к производству латунных труб.

Гальванопластически можно получать различные предметы осаждением тонкого слоя меди на негативных отпечатках из воска или гуттаперчи, которые делают электропроводимыми путем нанесения на них слоя графита. Эти тонкие формы, чтобы сделать их более прочными и твердыми, заполняются типографским металлом. Таким образом изготовляются, например, клише.

Громадное значение получил этот метод для добывания чистых металлов путем электролиза, с тех пор как электрическая сила стала дешевле; он применен, например, для очищения (рафинирования) меди. Сырая нечистая медь подвешивается в ванне в качестве анода, при чем током она переводится в раствор и переносится к катоду, состоящему из тонких медных листов, на которых медь снова отлагается в большой степени чистоты. Небольшое количество благородных металлов, содержащихся в сырой меди, а также другие примеси остаются нерастворенными и оседают на дне ванны в виде «анод-

ного осадка». Этот осадок очень ценен и перерабатывается для получения его различных составных частей. Вместе с тем и выделившаяся на катоде чистая медь представляет гораздо бо́льшую ценность, чем нечистая сырая медь, особенно в виду большой ее электропроводности. Она применяется для электрических машин и проводов.

Еще большее значение имеет электролиз в применении к получению едкого натра из поваренной соли. На катоде выделяется из раствора поваренной соли натрий в виде металла; он тотчас же вступает в соединение с водой, образуя водород и гидрокись натрия. На аноде же выделяется хлор, который может быть переработан на хлорную известь,— известное белящее и дезинфецирующее средство. При получении этих продуктов жидкости около анода и катода должны быть отделены друг от друга диафрагмой или иным способом и не должны смешиваться. Если меры против смешения не приняты, то едкая щелочь соединяется с хлором и образует хлорноватистокислую соль, или т. н. белильную соль, которая применяется для целей беления на многих заводах, особенно при переработке дерева. Едкий натр и белильная (хлорная) известь очень важны также и для производства целлюлозы. Хлор ценен как вещество, применяемое для добывания брома, и в красочных производствах, между прочим и для получения искусственного индиго. Водород в газообразном со-

стоянии находит себе еще мало применений (например, хотя бы для наполнения воздушных шаров и для получения высоких температур при горении гремучей смеси), но в будущем он будет иметь большое значение для производства аммиака по методу Габера (Haber). Электролитический метод добывания едкого натра, повидимому, скоро вытеснит собой старый способ разложения угленатровой соли гашеной известью. Едкий натр необходим для многих химических процессов, из которых, пожалуй, самый важный—мыловарение. В этом процессе заставляют едкий натр действовать на жиры и, кроме мыла, получают глицерин. Если применить, вместо едкого натра, едкое кали, то получается жидкое мыло.

Калий добывают переработкой хлористого калия тем же методом, каким из хлористого натрия получается натрий; хлористый калий находится в стассфуртских и эльзасских соляных залежах. Из хлористого калия электрическим путем можно получить бертолетовую соль (хлорноватокислый калий), которая применяется для зажигательной массы спичек и производится теперь в большом количестве.

Особенно важны электрические методы для получения легких металлов, калия, кальция, магния и особенно натрия и алюминия, которые, как упоминалось выше, имеют большое значение в технике.

Кроме добывания щелочных металлов при помощи электрического тока, возбудило большой интерес по-

лучение электрической световой дуги. Она была открыта Дэви в 1813 г. и названа его именем. На различных торжествах в прежние времена получали электрический свет при помощи гальванических, обыкновенно бунзеновских, батарей, пока не была открыта динамомашина, позволившая получать его удобнее и дешевле. В световой дуге развивается температура в 3.500°; в ней протекают процессы, которые при доступных прежде температурах не могли быть осуществлены. Нагреванием угля электрическим током также можно достигнуть и очень высоких температур, и этим пользуются для получения целого ряда полезных веществ, напр., шлифовального средства — карборунда — карбида кремния (SiC), который был открыт американцем Эчесоном (Acheson) в 1891 г. Он обычно получается из смеси кокса и кремневого песка с прибавлением поваренной соли; электрический ток подводится к этой смеси слоем зерненного кокса.

Важным продуктом является также и карбид кальция (CaC_2); последний получается нагреванием при помощи электрического тока смеси извести и угля до 2.000°. При пропускании азота через карбид кальция — при высокой температуре, — получается важное удобряющее вещество — кальций цианамид ($CaCN_2$). Тем же способом, как и карборунд, получается искусственный графит, который лучше природного; в этом случае к углю — антрациту или коксу — не примеши-

вают песка, но немного окиси железа, глины или кремневой кислоты. Сплавы алюминия с железом или медью получаются в электрической печи из боксита с углем и железными или медными опилками. Наконец, в последнее время сконструированы электрически нагреваемые доменные печи для выплавки железа.

Электрическое нагревание имеет большее преимущество перед обыкновенным. Его можно легко сделать местным, избежать этим больших потерь энергии и достигать более высоких температур; регулируя силу тока, можно устанавливать температуры, смотря по надобности, во всех стадиях процесса.

Электрические методы, т.-е. методы, основанные на электролизе, а также электрическое нагревание произвели переворот в химической промышленности. Однако, мы, вероятно, находимся еще только в самом начале развития этой области техники.

Глава XI.

Течение химических процессов.

Мы уже имели случай говорить во второй главе о химическом равновесии. Такое равновесие имеет место при электролитической диссоциации слабых кислот и оснований. Рассмотрим для примера известную еще в глубокой древности уксусную кислоту. При 14° эта кислота в $^1/_{1500}$ нормальном растворе (на основании ее эквивалентного веса, который равен ее молекулярному весу, этому отвечает содержание 0,04 грамма уксусной кислоты в литре) имеет удельную электропроводность, равную 0,0311. Эквивалентная электропроводность в 1500 раз больше, т.-е. равна 46,6. Ионы уксусной кислоты (CH_3OOH) суть водородный ион H, который присущ всем кислотам, и так назыв. ацет-ион или ион уксусной кислоты—CH_3COO. Эквивалентные электропроводности этих обоих ионов равны 315 и 35, т.-е. вместе 350. При 14,1°C по измерениям Ван'т-Гоффа, она несколько меньше,—именно равна 316. Экви-

валентная электропроводность уксусной кислоты при указанной выше концентрации найдена равной 46,6. Степень диссоциации есть отношение 46,6 : 316, т.-е. 0,147. Другими словами: только 14,7% всех молекул уксусной кислоты переносят электричество, т.-е. распались на свои ионы—H и CH_3COO, тогда как главная масса—85,3% уксусной кислоты не распадается, но сохраняет свой состав CH_3COOH. Эти недиссоциированные молекулы стоят в равновесии с обоими ионами, так что при сгущении раствора часть ионов соединяется опять в недиссоциированные молекулы, а при разбавлении водою, напротив, новое число молекул уксусной кислоты распадается на оба иона H и CH_3COO.

Согласно закону, открытому в 1867 году Гульдбергом и Воге, при химическом равновесии концентрации всех трех тел стоят в отношении, выражаемом следующим уравнением:

$$C\ (H) \times C\ (CH_3COO) = K \times C\ (CH_3COOH),$$

где C (H) означает концентрацию водородных ионов, C (CH_3COO)—концентрацию ацет-ионов и C (CH_3COOH)—концентрацию молекул уксусной кислоты и K представляет собой константу, независимую от концентрации. Из чисел для электропроводности Ван'т Гофф вычислил эту константу K при 14,1°C равной 0,0000178. При помощи этого числа он определил степень диссоциации исследованных им

растворов уксусной кислоты и сравнил полученные значения с найденными на опыте путем измерения электропроводности. Совпадение непосредственно наблюдаемых и вычисленных чисел было необыкновенно точно. Строгая приложимость этого закона простиралась от 0,06-нормального до 0,00006-нормального раствора, т.-е. в пределах изменения концентрации в отношении 1 : 1000. При больших концентрациях наблюдаются отклонения, которые, вероятно, вызываются уменьшением подвижности жидкости. Например — числа, наблюдаемые для однонормального раствора, на 5% ниже вычисленного.

Закон Гульдберга и Воге выражает в данном случае действительность с гораздо большей точностью, чем при применении его к газам и их продуктам разложения. Самый интересный из исследованных случаев этого рода представляет распад иода при температурах выше 700° С. Согласно исследованиям знаменитого немецкого химика Виктора Мейера (Victor Meyer) и французского ученого Крафтса (Crafts), произведенным в 1880 году над плотностью паров иода при различных температурах, она при 0,1 атмосферы и 680° С такова, как этого требует закон Авогадро, принимая молекулу иода, состоящей из двух атомов по формуле J_2. Другими словами: молекулы, состоящие при этих условиях из двух атомов иода, должны отвечать плотности в 8,8 раз большей плотности воздуха, взятого при тех же давле-

нии и температуре. При 1500° плотность иода равна только половине той же величины, т.-е. только в 4,4 раза больше воздуха, что указывает на распад иодных молекул на отдельные атомы при действии высокой температуры. Это вытекает из основного для теоретической химии закона, выведенного Авогадро в 1811 году; согласно этому закону плотность пропорциональна молекулярному весу. Плотность 8,8 отвечает молекулярному весу 254, так как средний молекулярный вес воздуха равен 28,9 и $28,9 \times 8,8 = 254$; этот молекулярный вес вдвое больше, чем атомный вес иода, равный 127. Как сказано выше, молекулы иода при температурах ниже 700° С, при которых плотность пара иода в 8,8 раз больше плотности воздуха, вдвое тяжелее, чем атом иода т.-е. молекула иода состоит при этих температурах из двух атомов. Выше 1500° С плотность иода равна 4,4, и, следовательно, молекулы его совершенно распадаются на отдельные атомы иода.

Чтобы быть вполне точными, добавим здесь, что по наблюдениям Виктора Мейера и Крафтса при 1500° и 0,1 атмосферы плотность иода оказалась несколько выше, чем указано нами, а именно 4,48; отсюда следует, что еще 2% иодных молекул оставались при этих условиях неразложенными. Степень диссоциации была, следовательно, равна 98%. При давлении в 0,3 атмосферы получалась еще большая величина для плотности, а именно 4,61, что от-

вечает степени диссоциации в 93,5%, т.-е. 6,5% иодных молекул оставались неразложенными и отвечающими формуле J_2.

Эти исследования Мейера и Крафтса в свое время возбудили громадный интерес. Химики не были тогда склонны допустить, чтобы химические элементы в парообразном состоянии могли распадаться на отдельные атомы. Плотность брома указывала, однако, по измерениям В. Мейера на то, что и этот элемент при высокой температуре состоит отчасти из отдельных атомов.

Вначале признание закона Авогадро встретило затруднения, и многое еще должно было быть разработано для того, чтобы укрепить его основу. Прежде всего сильное развитие органической химии сделало возможным получение целого ряда веществ, способных испаряться при низких температурах и позволяющих определить плотность их паров; это повело к признанию этого закона и значения его, как основного принципа. И все же пришлось преодолеть еще не мало различных затруднений. Так, напр., плотность паров нашатыря, состав которого отвечает формуле NH_4Cl, была найдена равною 1,01, тогда как по закону Авогадро она должна быть равной 1,84 (принимая, как всегда, плотность воздуха за единицу). Подобные же отклонения с низкой ненормальной плотностью паров были установлены в 1850 году для четырех соединений аммония и трех соединений фосфора.

Канниццаро, выдающийся соотечественник Авогадро, нашел в 1857 году объяснение этому факту в том, что пары этих соединений отчасти разложены. Например, нашатырь,—хлористый аммоний, распадается отчасти на аммиак — NH_3 и хлороводород. Австрийскому химику Пебалю (Pebal) удалось в 1862 году определить оба эти вещества путем диффузии в парах нашатыря. К удивлению, ему возражала заслуженная французская школа под руководством крупного химика Сент-Клер Девилля, который в это время вел очень важные исследования над диссоциацией химических соединений. Эта критика была с успехом устранена, и с тех пор закон Авогадро служит важным краеугольным камнем химического здания. Измерения, которые производились в то время, далеко не были достаточно точны, чтобы из них с уверенностью вывести доказательство полной справедливости закона Гульдберга и Воге. К счастью, на основании механической теории тепла можно было дать лучшее доказательство этого закона применительно к газам. Это было сделано, когда Горстманн (Horstmann) вывел закон Гульдберга и Воге из общих газовых законов, справедливость которых не оспаривалась. За этим последовало в 1885 году сделавшее эпоху открытие Ван'т Гоффом применимости газовых законов к растворенным веществам. В это же время была установлена теория электро-

литической диссоциации, и Ван'т Гофф произвел исследования, чтобы доказать применимость закона Гульдберга и Воге к диссоциации электролитов; он нашел не только упомянутое выше полное совпадение для уксусной кислоты, но и для пяти других слабых кислот, чем и было доказано, что закон Гульдберга и Воге справедлив для этих веществ, когда они находятся в растворе. С тех пор очень богатый материал, относящийся к этому вопросу и касающийся слабых кислот, собран Оствальдом; Бредигом сделаны такие же исследования слабых оснований; результаты их вполне отвечают газовым законам. Наконец, мне удалось доказать (1913), что даже и соли при сильном разбавлении раствора подчиняются закону равновесия, что подтверждено в 1918 году американцем Уошбёрном (Washburn) и его учеником Уэйландом (Weiland).

Мы уже говорили выше, что равновесие при диссоциации паров иода зависит от температуры и давления. Это имеет общее значение. Ван'т Гофф вывел из термодинамики законы влияния температуры и Планк (Planck)—влияния давления. Влияние температуры возрастает пропорционально теплу, поглощаемому при распаде, влияние давления—пропорционально изменению объема, которое имеет место при реакции, если она протекает при постоянном давлении. Оба эти закона, особенно закон Ван'т Гоффа, имеют очень большое значение.

Все вещества, которые при своем разложении потребляют тепло,—а таких большинство,—распадаются при повышении температуры. Простейший случай представляет диссоциация кристаллогидратов и аммиачных соединений солей, которые при повышении температуры теряют воду и аммиак. При этом наблюдается такого рода закономерность, что давление паров воды или аммиака над этими солями не зависит от количества испаренных веществ, но зависит только от температуры совершенно так же, как давление пара над водой. Дебрэй (Debray) напр., еще в 1868 г. определил давление пара для кристаллизующегося с 12 молекулами воды фосфорнокислого натрия—Na_2HPO_4—при 31,5°C равным 30,2 миллиметра, несколько ниже давления пара при той же температуре, т.-е.—34,33 милл. Это давление остается неизменным, пока фосфорнокислый натрий не потеряет 5 молекул воды и состав соли не сделается отвечающим формуле $Na_2HPO_47H_2O$. В этот момент давление сразу падает до 21,3 миллиметра и остается опять постоянным, пока не выделится вся вода. Тогда, конечно, давление падает до нуля. Все это имеет место при 31,5°C. Те же закономерности наблюдаются и для соединений солей с аммиаком. Такие соли, содержащие воду или аммиак, могут быть исследованы при низкой температуре, благодаря чему возрастает точность определений.

Совершенно аналогичные законы приложимы к твердым и жидким веществам, выделяющим газы.

К такого рода процессам принадлежит процесс обжигания извести. Исходным материалом в этом случае служит известняк, который при нагревании отдает углекислоту и переходит в окись кальция — жженую (негашеную) известь. Уже при обыкновенной температуре у известняка есть некоторое давление углекислого газа, но оно настолько мало, что ускользает от наблюдений, во всяком случае оно меньше, чем давление углекислого газа в воздухе. Поэтому в этих условиях не может наступить выделения углекислоты из известняка. Первым исследовал это важное явление в 1867 году Дебрэй, потом оно служило предметом многочисленных исследований. Даже при 450° С давление углекислого газа над известняком неизмеримо мало; при 616°С оно достигает 48 миллиметров и увеличивается далее с возрастающей скоростью, становясь при 910° равным атмосферному давлению — 760 миллиметров. Можно сказать, что при этой температуре углекислота «выкипает» из известняка. И подобно тому, как вода при атмосферном давлении не может быть нагрета выше 100°,—ее точки кипения, при которой все поступающее тепло потребляется на образование пара,—совершенно также известняк при атмосферном давлении не может иметь температуру выше 910° С; придаваемая ему при этих условиях теплота потребляется на выделение углекислоты, пока не остается чистая известь (CaO). Только с этого момента температура может снова возрастать. Поэтому

при обжигании извести надо доводить температуру до 910° С.

Распад углекислого газа—CO_2—на окись углерода—CO—и на кислород или водяного пара—H_2O—на H_2 и O_2 при высоких температурах являются очень интересными случаями равновесия. Еще в 1863 году Сент Клер Девилль нашел, что при температуре около 2000° водяной пар отчасти разлагается. Это явление впоследствии было детально изучено целым рядом исследователей, особенно французским ученым Ле-Шателье и много позднее Нернстом (Nernst) и фон-Вартенбергом (von Wartenberg), а также датчанином Бьеррумом (Bjerrum). В нижеследующей табличке приведены найденные Нернстом значения степени диссоциации в процентах при атмосферном давлении.

Температура в градусах Цельсия	Углекислый газ	Вода
1227	0,0410	0,022
1727	1,77	0,578
2227	15,8	3,89

В этих случаях особенно замечательно влияние давления.

Так как при распаде 2-х молекул воды образуются 2 молекулы водорода и 1 молекула кислорода, и так как из 2-х молекул углекислого газа образуются 2 молекулы окиси углерода и 2 молекулы кислорода, то согласно закона Авогадро в обоих

случаях объем увеличивается с 2-х до 3-х. При низких степенях диссоциации диссоциированная часть возрастает по закону Гульдберга и Воге в отношении 1 : 2,15, когда давление падает в отношении 1 : 0,1. Приходится, следовательно, для температуры 1227° и 1727° помножить числа приведенной таблицы на 2,15, чтобы получить степени диссоциации при давлении $^1/_{10}$ атмосферы. При 2227° множитель имеет несколько меньшую величину.

С помощью известных значений для теплот сгорания окиси углерода и водорода можно на основании соотношений, выведенных Ван'т Гоффом, вычислить степени диссоциации водяного пара и углекислого газа для любой температуры, если определить ее для какой-нибудь одной температуры. Теплота сгорания несколько изменяется с температурой и для высоких температур в точности не известна. Последнее необходимо принимать во внимание при определении степени точности получаемых величин.

Приведенные выше цифры имеют большое практическое значение. Водяной пар и углекислота образуются при сжигании всякого топлива, имеющего практическое значение. Если, напр., идет речь об определении температуры, которую можно получить при сжигании определенного количества топлива в определенном количестве воздуха или кислорода, то нельзя принять без оговорки, что сгорание совершается нацело, но необходимо иметь в виду условия

равновесия газообразных продуктов горения при данной температуре для каждого момента. Такого рода вычисления важны для опреления работы двигателей внутреннего сгорания, давления газов в орудиях и проч. И при других процессах необходимо считаться с условиями равновесия для продуктов реакции.

Азотную кислоту получают по методу Биркеланда (Birkeland) и Эйде (Eyde) нагреванием воздуха в электрической световой дуге. При этом получаются соединения азота с кислородом, при своем образовании поглощающие тепло. На основании соотношений, установленных Ван'т Гоффом, следует, что для получения большего выхода температура должна быть возможно высока. При этом, однако, наблюдается то затруднение, что во время последующего охлаждения газов процесс протекает в обратном направлении, и азот и кислород снова освобождаются друг от друга. Поэтому это охлаждение необходимо провести, насколько это возможно, быстро для того, чтобы защитить от распада драгоценные соединения, поскольку это выполнимо.

По методу Габера аммиак—NH_3—получается из водорода и азота. При образовании аммиака выделяется тепло и, рассуждая теоретически, можно получить аммиака тем больше, чем ниже температура. Но в данном случае наступает другое осложнение. При низких температурах процесс протекает так медленно, хотя бы и в присутствии катализаторов-

ускорителей, что в течение приемлемого на практике промежутка времени можно получить лишь ничтожно малые выходы. Поэтому приходится избирать средний путь и применять умеренные температуры в 500°—600°. С другой стороны, в данном случае повышение давления действует благоприятно на выход, так как при образовании 2-х молекул аммиака и 3 молекул водорода и одной молекулы азота объем смеси уменьшается на половину. Надо было бы при этой реакции применять особо сильные давления, но приходится считаться с прочностью аппаратов, ставящих известные границы практически осуществимому давлению. На практике поэтому часто довольствуются давлением в 150—200 атмосфер. Гораздо более высокие давления—до 1000 атмосфер, были применены французским изобретателем Клодом (Clôude), но еще неизвестно, насколько это удастся в крупном производстве [1]).

---

[1]) В существенных чертах аналогичен этому случай окисления сернистого газа кислородом в серный ангидрид. Реакция протекает с выделением тепла и потому при высоких температурах выше 900° дает очень малые выходы. Приходится вести процесс в присутствии катализатора (см. выше, стр.) при температурах не выше 400°—450°. Реакция, кроме того, направляется в сторону большего образования серного ангидрида ($2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$), т. е. более полного потребления сернистого газа путем применения избытка кислорода—на практике воздуха. Изменение давления в данном случае было бы бесполезно, так как общий объем при реакции не меняется. *Н. Ш.*

Классическое исследование в этой области сделано было в 1862—1863 годах выдающимся французским химиком Бертело (Berthelot) и Пеан де Сент-Жилль (Pèan de St.-Gilles). Если смешать уксусную кислоту и спирт в газообразном состоянии или в растворе,— в качестве растворителя применялся бензол или ацетон,—то они отчасти превращаются в уксусно-этиловый эфир и воду. Первый представляет собой сложный эфир; этого типа соединения спиртов и кислот отвечают солям; они содержат спиртовый остаток, вместо основания. Процесс течет медленно при низкой и скорее при высокой температуре. Выделение тепла при этом очень незначительно, и потому температура не оказывает заметного влияния на состояние равновесия. Если взять на одну молекулу или 60 граммов уксусной кислоты, CH_3COOH, одну молекулу или 46 граммов спирта, C_2H_5OH, то равновесие устанавливается, когда $^2/_3$ превращаются в эфир и воду. Исследователи изменяли количество уксусной кислоты, действующей на 46 гр. спирта, от 3-х граммов до 480 граммов и каждый раз определяли количество образовавшегося эфира. Вант Гофф позднее (1877 г.) вычислил полученные результаты, предполагая, что константа равновесия в формуле Гульдберга и Воге для данной реакции равна 4, что отвечает превращению двух третей при эквивалентных количествах исходных веществ; он нашел вполне удовлетворительное совпадение между опытом и вычислением.

В свое время это было лучшим подтверждением справедливости закона равновесия Гульдберга и Воге.

Эта реакция служит примером для целого типа реакций взаимодействия органических кислот со спиртом. Было изучено не менее тридцати различных комбинаций [1]). И положение равновесия всегда отвечало от 61,3 до 72% образования воды в различных случаях, когда применялись эквивалентные количества кислоты и спирта. Оказалось даже, что положение равновесия не изменяется сколько-нибудь значительно в зависимости от природы кислоты или спирта, так как константа равновесия для различных представителей колеблется в пределах 2,5—5,6.

Сюда же надо причислить разложение и образование жиров из жирных кислот: олеиновая, стеариновая, пальмитиновая, масляная и т. д., и глицерина, который представляет собою спирт состава $C_3H_5(OH)_3$. Эти реакции также протекают медленно при обычной температуре, но могут быть ускорены минеральными кислотами, или т. наз. энзимами, которые в данном случае носят название липаз. В 1904 г. Тейлор исследовал такой случай, именно образование и разложение триацетина—жира, относительно легко растворимого в воде (3%) и распадающегося на уксусную кислоту и глицерин. Тейлор нашел, что равновесие устанавливается при

[1]) В этих работах принимал деятельное участие русский ученый Н. А. Меншуткин. *Н. Ш.*

одинаковых условиях независимо от того, применяется ли для ускорения реакции серная кислота или липаза (из семян клещевины). При 0,5-, 1- и 2%-ной концентрации триацетина равновесие наступало при расщеплении 88,80 и 70%, что согласуется с законом Гульдберга и Воге. Но при опытах с серной кислотой для самых сильных концентраций наблюдалось заметное отклонение 78% — вместо 70%, причина которого не установлена. Реакция протекала очень медленно, и проходило много месяцев, прежде чем можно было взять пробу для определения.

Условия равновесия играют большую роль в химии солей; впервые были исследованы именно эти условия. Еще в XVIII ст. Маргграф (Marggraf) нашел, что сернокислый барий в растворе углекислой щелочи отчасти превращается в углекислый барий. Было известно также, что реакция может протекать и в обратном направлении. Здесь кстати следует отметить, что Маргграф был одним из выдающихся химиков своего времени. Это он, между прочим, открыл содержание тростникового сахара в свекловице и тем положил основание современной сахарной промышленности. В 1853 году Малагути (Malaguti) исследовал описанный Маргграфом процесс, а также и условия равновесия между трудно растворимыми фосфорнокислыми и хромовокислыми солями, с одной стороны, и растворимыми углекислыми щелочами—с другой. Он установил важное правило и нашел,

что равновесие обусловлено тем, что две реакции совершаются одновременно в двух противоположных направлениях, так что в каждый момент образуется обратно такое же количество исходных веществ, как и получается конечных продуктов. Гульдберг и Воге также повторяли классические опыты Маргграфа, послужившие доказательством в пользу установленного ими закона.

Эти условия равновесия, однако, очень сложны. С одной стороны, нерастворенные части углекислого и сернокислого бария стоят в равновесии с тою частью их, которая находится в растворе, а с другой стороны—растворенные части электролитически диссоциированы и находятся в равновесии с недиссоциированной частью тех же веществ в растворе. То же относится и к обоим другим солям, находящимся в растворе — углекислой и сернокислой щелочи. Несмотря на все эти усложнения, приходят к теоретически и экспериментально обоснованному простому закону Гульдберга и Воге, на основании которого количество находящейся в растворе углекислой щелочи стоит в определенном отношении к количеству находящейся в растворе сернокислой щелочи, каковы бы ни были абсолютные их количества. Все это справедливо, конечно, при постоянной температуре.

Так как по закону Ван'т Гоффа растворенные тела ведут себя как газы, то растворимость твердого тела должна быть аналогична давлению пара жид-

кости. Поэтому правило Ван'т Гоффа о влиянии температуры справедливо для растворимости тел, так что из изменения растворимости с температурой можно вычислить теплоты растворения. Ван'т Гофф показал, что и в этом отношении его теория отвечает опыту.

Если прибавить кислоту к раствору соли другой кислоты, например, соляную кислоту к азотнокислому калию, то прибавленная кислота вытесняет часто кислоту из ее соли, пока не установится равновесие. В приведенном нами случае, который очень прост, так как соляная и азотная кислоты одинаково энергичны, образуется одинаковое количество хлористого калия и азотнокислого калия, разумеется, если были смешаны эквивалентные количества и азотнокислого калия и соляной кислоты. По этому вопросу были поставлены опыты Юлием Томсеном и Оствальдом. Первый определял степень взаимодействия по выделению тепла при смешении растворов, второй по наблюдающемуся при этом изменению объема. Эти изменения согласуются в пределах ошибок опыта с величинами, вычисляемыми на основании теории электролитической диссоциации, принимая во внимание электропроводности данных кислот и солей.

Условия равновесия, насколько можно судить на основании современных знаний, играют существенную роль и в физиологической химии. Мне, напр., совместно с Торвальдом Мадсеном (Thorwald

Madsen), удалось показать, что при нейтрализации яда его антитоксином, например, дифтерийного токсина его антитоксином, наступают условия вполне аналогичные тем, которые наблюдаются при нейтрализации слабого основания слабой кислотой, напр., аммиака борной кислотой. И в данном случае вступают в соревнование, как и при образовании эфира, вода с слабой кислотой (или основанием), так что только часть ее (или основания) нейтрализуется, тогда как остаток остается свободным. Но так как для крови аммиак представляет собой яд, действующий гемолитически, т.-е. вызывает распад красных кровяных шариков, то борная кислота может рассматриваться как противоядие. Поэтому мы произвели измерения над нейтрализацией аммиака борной кислотой, определяя степень гемолитического распада кровяных шариков при действии смесей аммиака и борной кислоты. Отсюда нам удалось вычислить константу равновесия по Гульдбергу и Воге; оказалось, что она вполне совпадает с константой равновесия, выведенной Лунденом (Lundén) на основании физикохимических измерений распада солей слабых оснований и слабых кислот в воде, т.-е. гидролиза. Явление гидролиза и другие условия равновесия электролитов разобраны мною в статьях, напечанных в 1884, 1888 и 1890 годах.

Очень важную группу веществ растительного происхождения образуют глюкозиды, которые можно рассматривать, как соединения сахаров, обычно

декстрозы (виноградного сахара), со спиртом при выделении воды. Они представляют собой эфиры, в которых сахар играет роль кислоты. Они, присоединяя воду, расщепляются, как уксусно-этиловый эфир и другие эфиры, на сахар, играющий роль кислоты, и на спирт. Они же могут расщепляться при содействии некоторых энзимов или ферментов.

Относительно этих веществ в последние годы очень интересные исследования были сделаны Буркело (Bourquelot) и его сотрудниками. Было установлено, что при распаде под влиянием ферментов устанавливается одно и то же равновесие, как и для уксусного эфира, независимо от того, каким путем и откуда подойти к этому равновесию. Как например, укажем, что Буркело и Бридель (Bridel) получили два различных глюкозида из виноградного сахара и этилового спирта. Эти две формы были обозначены, как A и B эфиры; первый расщепляется энзимом, находящимся в высушенных на воздухе дрожжах, второй—эмульсином из обыкновенных миндалей. Равновесие устанавливается через месяц при комнатной температуре. Для A-глюкозида оно отвечает 76,6%, для B-глюкозида—67,4%. Те же условия равновесия наступают, когда исходят обратно из спирта и декстрозы, прибавляя специфический фермент. За течением процесса можно следить с помощью сахариметра, которым определяется количество вступившей в реакцию или образовавшейся при реакции декстрозы.

Условия равновесия, применимые к распределению вещества между двумя растворителями, нерастворимыми друг в друге, например, бензол и вода, справедливы также для распределения гемолизина между красными кровяными тельцами и окружающей жидкостью (последняя при опытах обыкновенно—0,9%-ный раствор поваренной соли), а также агглютинина, который образуется в крови живых животных после введения в нее бактерий и распределяется между последними и окружающим 0,9%-ным раствором поваренной соли, т. наз. физиологическим раствором.

В предыдущем изложении мы часто упоминали о том, что течение химических процессов ускоряется многими веществами, которые сами не потребляются во время взаимодействия. Это казалось непонятным, пока не нашли, что явление не представляет собой ничего необычайного. Еще в 1851 г. английский химик Уилльямсон (Williamson) изучил один из таких процессов. Он был описан еще в 1540 году Валерием Кордусом (Valerius Cordus); этот процесс еще и сейчас употребляется при изготовлении простого эфира из спирта и крепкой серной кислоты. Благодаря этому способу получения эфир прежде назывался (а иногда и теперь продолжает называться) серным, хотя, конечно, не содержит в себе никакой серы;— две молекулы спирта отдают совместно одну молекулу воды, и остатки соединяются друг с другом, образуя

эфир; серная кислота при этом не потребляется. Берцелиус назвал вещества, которые вызывают или ускоряют химические процессы, «катализаторами». Уилльямсон заключил из своих опытов, что образование эфира протекает в две стадии. В первую стадию спирт C_2H_5OH соединяется с серной кислотой H_2SO_4, выделяя воду и образуя этилосерную кислоту, подобно образованию уксусно-этилового эфира из уксусной кислоты и спирта с выделением воды. Во вторую стадию образуется одна молекула эфира $C_2H_5OC_2H_5$ и две молекулы серной кислоты $2H_2SO_4$ из 2-х молекул этилосерной кислоты $2SO_4HC_2H_5$ и одной молекулы воды H_2O. Таким образом, потребляемая в первой стадии серная кислота во второй стадии регенерируется.

Вообще действие катализаторов рисуют себе таким образом, что они, как и в данном случае, образуют «промежуточные продукты», которые постоянно распадаются на конечные вещества и на исходный катализатор, так что этот последний постоянно регенерируется. Большую заслугу делу изучения каталистических реакций оказали Оствальд, Бредиг (Bredig) и Сабатье (Sabatier). Равным образом и для катализаторов, образуемых микроорганизмами—для ферментов или энзимов, доказано на многих примерах образование промежуточных продуктов, отщепляющих конечные вещества и исходные ферменты.

Обыкновенно каталитические процессы протекают так медленно, что их течение можно наблюдать за относительно крупные промежутки времени. Благодаря этому можно исследовать так наз. скорость реакции. Еще в 1777 г. Венцель обратил внимание на процесс, протекающий с измеримой скоростью, а именно на растворение металлов в кислотах,—процесс, который стал интересовать химиков с тех пор, как знают кислоты. Медленное течение этого процесса зависит от того, что только очень небольшая часть металла в каждый момент подвергается действию кислоты. Для твердых тел взаимодействие—со скоростью взрывов—может наступить лишь тогда, когда они раздроблены очень мелко в веществе, реагирующем с ними. Примером в этом случае может служить порох, мучная пыль и т. п., которые взрывают при зажигании.

Изучение течения реакций во времени показало, что количество вещества в единице объема, вошедшее в реакцию в единицу времени, пропорционально концентрации всех реагирующих молекул и, кроме того, концентрации катализатора. Так, например, скорость реакции при образовании уксусно-этилового эфира из спирта и уксусной кислоты пропорциональна произведению концентрации уксусной кислоты на концентрацию спирта. При превращении тростникового сахара в глюкозу и левулозу под влиянием кислот (водородных ионов их) в качестве катализаторов, прореагировавшее количество пропорционально

произведению концентрации водородных ионов на концентрацию тростникового сахара. Чтобы определить, наступает ли в данном случае равновесие, как при образовании уксусно-этилового эфира, надо принять во внимание скорость одновременно протекающей обратной реакции. Для распада тростникового сахара условия равновесия и полного взаимодействия лежат так близко друг к другу, что нельзя доказать наличность обратной реакции.

Все это было известно Гульдбергу и Воге и было формулировано в их работе 1867 года, но не вполне удовлетворительно, и было исправлено позднее. Как и всегда, эти законы справедливы для очень разбавленных растворов. При более высоких концентрациях наступают осложнения. Особенно это имеет место, когда катализатором является органический энзим, как, например, при превращении тростникового сахара под влиянием встречающегося в дрожжах энзима—инвертазы.

Температура оказывает очень большое влияние на скорость реакции, как и на условия равновесия. В простейшем случае равновесия—воды с ее паром—упругость последнего возрастает в отношении 1:2 при повышении температуры на 10°C от нуля. Приблизительно в том же отношении или даже в отношении 1:3, большею частью, возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10°C, начиная с обыкновенной температуры. Но иногда наблю-

даются гораздо более высокие значения для влияния температуры, особенно при произвольном разложении органических веществ. Так, Мадсен и его ученик Фамуленер (Famulener) наблюдали для распада гемолизина при 50°С ускорение, которое отвечает отношению 1:1000 для повышения температуры на на 10°С. Это, однако, исключительный случай. Тот факт, что повышение температуры ускоряет химические процессы, хорошо известен и постоянно принимается во внимание в технических производствах. Здесь следуют правилу: «время—деньги». Процесс, который при 0°С совершенно не выгоден, может дать благоприятные результаты при 40° — 50°. В этом лежит также значение катализаторов, которые играют большую роль в химической промышленности.

Выше, по поводу метода Габера, мы указали, что его выгодность всецело зависит от применения катализаторов. Сначала Габер применял препараты осмия и урана, но в виду их дороговизны стал искать других, и ему удалось найти некоторые препараты железа (окись железа с примесью мышьякового окисла), которые не оставляют желать ничего лучшего в смысле эффекта и дешевизны.

Второй пример из крупной промышленности дает производство серной кислоты. Еще в 8-м столетии арабский химик Гебер (Geber) знал эту кислоту. В то время и до введения камерного процесса Ребуком (Roebuck) в 1746 году она получалась нака-

ливанием железного купороса или квасцов—двух солей серной кислоты. Таким образом получали «дымящую» серную кислоту, которую называли купоросным маслом. В камерном процессе катализатором, вызывающим соединение сернистого газа с кислородом, является окись азота—NO. Сернистый газ получают сжиганием серы или серного колчедана. Сернистый газ известен по своему удушливому запаху каждому, который видел в употреблении серные спички; этот газ вводится вместе с воздухом, водою и небольшим количеством азотной кислоты в свинцовые камеры (обычно более 1000 куб. метров вместимостью). Азотная кислота окисляет сернистый газ SO_2 в серный ангидрид SO_3, который с водой образует серную кислоту (H_2SO_4). Отдавая кислород сернистому газу, азотная кислота (HNO_3) переходит в окись азота (NO) и в воду. Окись азота имеет очень ценное свойство соединяться с кислородом воздуха, при чем образующиеся продукты окисления—NO_2 или N_2O_3—снова отдают кислород новым порциям сернистого газа, образуя обратно окись азота—NO. Этим путем получают «камерную кислоту» с содержанием 60—70% серной кислоты. Эта кислота прежде сгущалась в платиновых сосудах. Так как платина очень вздорожала, то сосуды делаются теперь из огнеупорной французской вольвической лавы. Для непосредственного добывания концентрированной серной кислоты, находящей себе разнообразное применение, выработ-

тали новый метод получения, т. наз. «контактный метод», который основан на способности тонко раздробленной платины вызывать образование серного ангидрита SO_3 из смеси сернистого газа и кислорода. При этом методе газы из обжигательной печи в смеси с воздухом проводят при 400°—500° над платинированным асбестом или над платинированной окисью железа. Образующийся ангидрид вводится в серную кислоту, которая его поглощает, и таким образом получают «дымящую» серную кислоту — тот же продукт, который получался самым старым методом. Необходимая для некоторых процессов дымящая кислота может быть превращена в серную кислоту любой концентрации разбавлением определенным количеством воды. Как и в данном случае, мелко раздробленная платина может служить катализатором для различных процессов, между прочим, для получения уксусной кислоты из спирта. К сожалению, платина не дешева. Она имеет, кроме того, тот недостаток, что страдает от «отравления», т.-е. она теряет свое каталитическое действие, благодаря различным примесям, особенно примеси мышьяка, который часто содержится в колчеданах и при обжигании их попадает в образующиеся газы. Эти последние должны быть поэтому тщательно очищены [1]).

---

[1]) Техническая разработка контактного метода получения серной кислоты служит блестящим доказательством пользы

При процессе синтеза аммиака по методу Габера катализаторы также подвержены отравлению. Сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, бор и их соединения очень вредны. Больше всего действует окись углерода на железный катализатор, при чем на нем оседает уголь. С другой стороны, действие окиси железа может быть повышено различными окисями, напр., магнезией. Благоприятная температура лежит при 500° — 600° С и благоприятное давление при 150—200 атмосферах. Катализатор удобнее всего распределить в асбесте. При умеренной скорости

научного подхода к технике. На «Баденском анилиновом и содовом заводе» практическая разработка этого метода потребовала нескольких лет упорной работы под руководством инженера Книтча. Были затрачены большие суммы, была организована целая специальная лаборатория с большим штатом химиков. Полученные результаты держались в секрете. В 90-ых годах Г. Бредиг с своим учеником Мюллером ф. Барнек в лаборатории проф. Оствальда в Лейпциге в течение 2—3-х семестров научно разрешил вопрос об отравлении губчатой платины. Около того же времени Бодлэндер в Ганновере научно исследовал вопрос о влиянии температуры и состава исходных газов на выходы серного ангидрида при окислении сернистого газа. Выяснилось, что температура процесса не должна подыматься выше приблизительно 450°, так как, в противном случае, сернистый ангидрид начинает разлагаться обратно на сернистый газ и кислород. Бредиг и Бодлэндер немедленно опубликовали свои данные во всеобщее сведение. *Н. Ш.*

циркуляции газовой смеси водорода с азотом около 10% ее превращается в аммиак.

Из полученного по методу Габера аммиака можно добыть азотную кислоту окислением по способу, указанному Оствальдом и разработанному Брауэром (Brauer). Для этого пропускают смесь аммиака с воздухом над губчатой платиной при 500°—600° С. Благодаря распаду на азот и водород часть аммиака при этом теряется. Сделано было много попыток обойти это осложнение, но пока безрезультатно. Быстрым продуванием газов над платиной удается несколько уменьшить потерю аммиака.

К числу важнейших каталитических методов принадлежит открытый Сабатье процесс присоединения водорода к жидким жирам, как, например, к оливковому, льняному, хлопчатобумажному маслам, рыбьему жиру и т. п., при чем образуются твердые жиры. Катализатором при этом «отвердении» жиров служит мелко раздробленный никкель или соединения никкеля. Вследствие химического изменения все эти масла теряют, в значительной степени, свой неприятный вкус и запах, которые свойственны многим из них, как, например, рыбьему жиру или ворвани, но снова приобретают их иногда при хранении. Никкель и его соединения действуют лучше всего приблизительно при 200° С; платина, которая и в данном случае является прекрасным катализатором, несколько ниже 100° С.

Вследствие низкой цены, на практике применяется, конечно, никкель. Повышение давления позволяет понизить температуру взаимодействия. Никкелю свойственно явление «отравления». Методом Сабатье можно также отщепить водород от органических веществ. Этот метод в виду его широкой применимости имеет большое значение. Им пользуются в крупном масштабе для приготовления твердых пищевых жиров, стеарина, мыла и т. п.

Выше упоминалось о том, что жиры расщепляются кислотами на глицерин и жирные кислоты. Этот метод употребляется на стеариновых заводах и для него пользуются часто каталитическим действием сульфокислот по способу Твитчелля (Twitchell). Можно также применить в качестве катализаторов щелочи или известь или липазу из семян клещевины, но способ Твитчелля считается наилучшим.

Характерным катализатором пользуются при приготовлении краски метилвиолета из диметиланилина, а именно—медью. Совершенно непредвиденный случай каталитического действия был открыт случайно, когда при нагревании нафталина с серной кислотой для получения фталевой кислоты разбился ртутный термометр, помещенный в сосуд. Оказалось, что процесс в сильной степени ускоряется образовавшейся при этом сернокислой ртутью; выясни-

лось, что она действует и на другие аналогичные реакции [1]).

Наиболее энергичными катализаторами являются ионы водорода и гидроксила, ферменты дрожжей, тонко раздробленные платина, никкель, железо, далее хлористый алюминий и реактив Гриньяры (Grignard), содержащий магний, протеолитические ферменты при процессах пищеварения в кишечном канале животных и другие [2]).

---

[1]) Нередки случаи, при которых наблюдается усиленное совместное действие двух катализаторов, например, солей железа и меди при окислении перекисью водорода или надсернокислыми солями (Прайс—Price, Броде—Brode). Особенно часто наблюдается ферментативные жизненные процессы, которые для своего ускорения требуют присутствия двух ферментов (коферменты) или фермента и второго вещества, которое само по себе не способно действовать ускоряюще и только дополняет эффект первого (так назыв. комплементы). Эти сложные условия позволяют, очевидно, более тонко регулировать химическую работу ферментов. К коферментативному действию можно отнести влияние H или OH ионов на каталитическое ускорение реакций: многие ферменты и катализаторы могут действовать лишь в кислой или щелочной среде. *Н. Ш.*

[2]) К каталитическим процессам близко стоят такие, при которых ускоряющим фактором являются не посторонние вещества, но посторонние протекающие в той же среде реакции. Течение одной (первичной) реакции вызывает течение второй (вторичной). Явление носит название химической индукции или сопряженных реакций. Особенно ха-

Удивительное действие оказывает водяной пар во многих случаях, когда он присутствует в очень ничтожном количестве.

Как известно, смесь эквивалентных количеств водорода и кислорода взрывает, будучи нагрета приблизительно до 600° С. Но для этого необходимым условием является присутствие следов влаги. Если влага удалена долгим соприкосновением с пятиокисью фосфора, то смесь можно нагреть до 1000° С, не вызвав взрыва. Диксон (Dixon) и Бэкер (Baker) исследовали целый ряд таких каталитических влияний водяного пара. Применяемый в технике случай этого рода представляет собой добывание хлорной извести

рактерны реакции с участием кислорода воздуха. Они были изучены Шенбейном (Schönbein), позднее Морицем Траубе (Moriz Traube), Энглером (Engler) и другими. Явление заключается в том, что какое-нибудь вещество, например, индиго, мышьяковистая кислота, становится способным окисляться кислородом только в том случае, когда одновременно в той же среде окисляется какое-нибудь другое вещество, например, сернистая кислота, соли закиси железа и церия, фосфор, некоторые органические вещества (особенно входящие в состав скипидара—терпены). Такие вещества делают кислород как бы более деятельным, «активируют» его. Это зависит от образования ими в первую стадию процесса соединений перекисного характера, благодаря присоединению целой молекулы газообразного кислорода (O_2); в дальнейшем такие перекиси отдают один атом (половину присоединенного) кислорода тому веществу, которое окисляется сопряженно, а сами переходят при этом в устойчивые продукты окисления. *Н. Ш.*

из гашеной извести и хлора, при чем необходимо присутствие малых количеств влаги.

Химическая промышленность только сравнительно недавно стала сознательно пользоваться катализом, но каталитические процессы уже нашли себе широкое применение на практике. Можно с полным правом предположить, что катализ еще окажет человечеству гораздо большую услугу, чем это было до сих пор.

Глава XII.

Краски, душистые вещества и лечебные средства.

До конца XVIII ст.химическая техника развивалась медленно. С этого времени ее развитие сделало большой шаг вперед, и сначала Англия заняла первенствующее место в этой важной отрасли технологии. Главнейшими продуктами производства вначале были металлы, мыло и некоторые краски, особенно индиго и роскошная краска—пурпур. В самые древние времена люди одевались в меха, а потом, главным образом, в платье, приготовленное из тканей животного происхождения: из кожи, шерсти, иногда шелка и льна. Они знали беление тканей на солнце в присутствии влаги, а также и дубление, для которого применяли квасцы. При крашении краппом применяли железный купорос и квасцы. Изготовляя мыло употребляли древесную золу или золу морских растений, а в стародавние времена осадки соленых озер.

Производство этих полезных веществ по нашим современным понятиям было ничтожно мало, и мы можем судить поэтому, как скромно жили наши предки. Химические вещества имелись в очень ограниченном количестве.

Но в конце средних веков наступило некоторое изменение в этих условиях, так как начали употреблять порох для военных целей. Порох входил, конечно, и в состав «греческого огня», которым пользовались в 673 году при защите Константинополя против нападения Сарацинского флота. Для этого греческого огня употребляли уголь, серу и селитру по рецепту, который сохранялся в секрете, как государственная тайна. Уголь получали из дерева, серу находили в достаточном количестве в Сицилии, оставалось только добыть необходимую селитру. Последнее нетрудно было сделать: в южных странах, например, в Египте и в Индии, селитра обильно выделяется из почв с богатым перегноем.

Онасобиралась и перекристаллизовывалась; и по данным Гебера (Geber) (вероятно в 702—765 годах) была уже предметом торговли. Все возрастающая потребность в селитре побуждала найти способ искусственно воспроизвести процесс образования этого вещества. Для этого устраивали «селитряницы», смешивая азотистые отбросы с боен и т. д. с землею, золой и известью, и предоставляли совершаться разложению, при котором бактерии вызывают образование азотнокислых солей.

Пользовались также и селитрой, образующейся из навозных отбросов на скотных дворах и стойлах. Селитра добывалась промышленниками, выщелачивавшими землю водой и выпаривавшими раствор до тех пор, пока не выделялась селитра. Эти люди, передававшие свое занятие от поколения к поколению, играли в те времена, особенно среди крестьян южного Шварцвальда, даже некоторую политическую роль. Так возникло в Голценвальде политическое сообщество под предводительством селитряного промышленника Альбиеца, так наз. «селитряников», которые пытались освободиться от налогов аббатству в Сант-Блазии (1727 г.). Однако это восстание, как и последующие, было подавлено австрийскими солдатами. Позднее движение приобрело скорее религиозный характер. Оно продержалось до XIX ст.; еще в 1830 г. селитряники доставляли большие затруднения баденскому правительству своим сопротивлением.

Приблизительно в 1825 г. начали доставлять селитру из Чили и этим вскоре вытеснили переработку селитряной земли. Из селитры накаливанием с квасцами и железным купоросом изготовляли азотную кислоту. Она применялась для отделения серебра от золота и представляла поэтому ценность в монетном деле.

В XVIII ст. материальная культура быстро поднялась, особенно во Франции и Англии, и возрасла потребность в соде, которая необходима для

производства стекла и мыла. Тогда Французская Академия Наук объявила очень высокую премию за выработку метода для получения соды из поваренной соли. Врач Леблан (Leblanc) (1742—1806) разрешил эту задачу, и в 1793 г. была основана первая содовая фабрика. Во время революции, однако, на нее был наложен арест Комитетом Общественного Спасения, и содовая промышленность во Франции была парализована. Она перешла в Англию, где первая содовая фабрика была основана Муспратом (Muspratt) в 1824 г. Леблан умер в 1806 г. в богадельне, в большой нужде.

Около этого времени появился новый фактор, который имел большее значение для развития химической промышленности, чем какой-либо другой, а именно возрастающее потребление хлопчатой бумаги. Это наиболее важное изо всех волокнистых веществ с незапамятных времен добывалось в Индии и применялось для производства тканей. Во время великих походов Александра Великого культура хлопчатника распространилась постепенно через Грецию во все Средиземноморские страны. В Западной Европе первые бумажно-ткацкие производства были основаны в Голландии и позднее в Англии. В конце X ст. хлопчатобумажная промышленность достигла высокого процветания; последнему много способствовала интенсивная культура хлопчатника в Америке (ок. 1783 г.). Ни одна отрасль промышленности не вызвала такого

переворота в экономической, социальной и политической жизни, как хлопчатобумажное производство. Оно требовало неизвестных до тех пор количеств серной кислоты, соды, белильной извести для беления и красок для набивки бумажных тканей. Серную кислоту доставлял новый тогда и камерный процесс, соду — метод Леблана, дававший также соляную кислоту, которая сначала была в высшей степени вредным и обременительным побочным продуктом, но впоследствии стала употребляться для получения белильной извести. В это же время было введено газовое освещение, при котором в качестве побочного продукта получали неприятно пахнущий каменноугольный деготь; он вначале отбрасывался, но ценность его вскоре была признана берлинским химиком Рунге (Runge) (1834). Он доказал присутствие анилина, фенола и пиррола в этом неприятном по виду продукте. Гофманн нашел в нем открытый Фарадеем в светильном газе (1825) драгоценный бензол, и англичанин Перкин (Perkin) был первым, получившим в 1856 г. из каменноугольного дегтя искусственную краску—мовеин.

Вследствие господствующего положения Англии в хлопчатобумажном производстве, там развилась в широком масштабе крупная химическая промышленность по добыванию серной кислоты, соды, белильной извести. Англия сохранила это первенство, на котором было основано ее национальное благосостояние

до конца прошлого столетия, когда появился метод Сольвэя (Solvay) для получения соды и электрический способ добывания хлора и соды; оба они грозили полным разорением для старых крупных химических заводов. Пренебрежение каменноугольным дегтем в Англии дало в Германии толчок ее промышленности по переработке каменноугольного дегтя, имеющей мировое значение.

При получении соды по Леблану сначала из поваренной соли NaCl выделяется соляная кислота HCl действием серной кислоты. При этом образуется Na_2SO_4 — сернокислый натрий. Для этого смесь должна нагреваться в печах, так как иначе не получается средний сернокислый натрий, но кислая соль $NaHSO_4$, стоящая по своему составу в середине между серной кислотой и нейтральным сернокислым натрием. Чтобы получить соду, надо ион серной кислоты в сернокислой соли заменить ионом углекислоты. Последнего достигают тем, что прокаливают сернокислый натрий с прибавлением половинного количества угля и наиболее распространенной углекислой соли—известняка или мела, $CaCO_3$. Уголь восстановляет образующийся при реакции сернокислый кальций $CaSO_4$ (гипс) в сернистый кальций CaS, который остается вместе с содой, при этом газообразная окись углерода выделяется. Сплав вынимается из печи и после охлаждения выщелачивается водой. Сернистый кальций который, особенно в присутствии окиси кальция, очень

мало растворим в воде, остается в остатке. Выделяющаяся при получении сернокислого натрия соляная кислота поглощается водой; при действии на нее перекиси марганца MnO_2 она дает хлор, который с гашеной известью $Ca(OH)_2$ образует белильную известь [1]). Эта возможность использовать прежде бесполезную соляную кислоту поддерживает еще метод Леблана в его борьбе с методом Сольвэя. Многие старые содовые заводы прекратили производство соды и вместо этого готовят сернокислый натрий, в общежитии он носит название глауберовой соли— для стекольного дела и соляную кислоту для выработки белильной извести. Потребление этого белящего средства, благодаря росту целлюлозной и бумажной промышленности, очень поднялось.

По методу Сольвэя работают следующим образом: сначала вводят эквивалентное количество аммиака в насыщенный раствор поваренной соли. Раствор этот получается таким образом, что в местностях, где есть залежи каменной соли, заставляют воду стекать к слоям соли и затем выкачивают образовавшийся раствор. Далее раствор насыщается углекислотой (из печей для обжига извести и из продуктов горения). При этом образуется кислый углекислый натрий $NaHCO_3$, который оседает, и нашатырь

[1]) Действующим началом белильной извести является известковая соль хлорноватистой кислоты — $Ca(OCl)_2$, но кроме того, она содержит хлористый кальций ($CaCl_2$). *Н. Ш.*

NH_4Cl, остающийся в растворе. Из этой жидкости добывают обратно аммиак, обрабатывая ее известковым молоком, содержащим $Ca(OH)_2$. Кислый углекислый натрий или двууглекислый натрий нагревается. При этом выделяется вода и углекислый газ и остается нейтральная углекислая соль, т.-е. сода. Углекислый газ снова идет в дело и вводится в соляной раствор, содержащий аммиак. Продуктами всего процесса являются в результате взаимодействия—сода Na_2CO_3 и почти не представляющая ценности соль — хлористый кальций, для которого пока не находится никакого серьезного применения. Некоторое количество ее после обезвоживания применяется как осушающее средство, большая же часть спускается в реки. Для получения соды пользуются косвенным путем, обрабатывая поваренную соль аммиаком и углекислотой, так как образующийся при этом кислый углекислый или двууглекислый натрий, будучи трудно растворим в воде, выделяется из раствора без примесей. Обыкновенная сода (углекислый натрий) слишком растворима (при 30°C в 3½ раза более двууглекислого натрия), чтобы ее можно было получить таким способом. Метод Сольвэя, существующий с 1865 года, работает с очень дешевым материалом, особенно в местностях, где есть соляные залежи, и потому он нашел себе благодарную почву в Германии; но и в других культурных странах он применяется благодаря своей дешевизне. В странах с дешевой водяной силой

электролитическое добывание соды из едкого натра и углекислоты могло бы конкурировать с методом Сольвэя, тем более, что при этом получался бы одновременно хлор, и притом непосредственно, без участия перекиси марганца.

Все факты говорят за то, что получение красок в виду громадной важности вопроса о снабжении ими текстильной промышленности, в большой степени содействовало сильному развитию общей крупной промышленности. С введением метода Сольвэя и контактного способа получения серной кислоты, особенно же благодаря развитию широкой возможности переработки каменноугольного дегтя, Германия получила первенствующее место в химической крупной промышленности, оттеснив Англию на второй план.

В 1910 г. во всем мире производилось 2 миллиона тонн соды, из них 700.000 приходилось на Англию, 400.000 — на Германию, 250.000 — на Соединенные Штаты и 200.000 — на Францию; 5 миллионов тонн мирового производства серной кислоты распределилось между этими странами следующим образом: Англия — 1.000.000, Германия — 1.250.000, Соединенные Штаты—1.200.000, Франция—500.000 тонн. Мировое производство селитры равнялось 2.300.000 тонн, из них на Англию приходилось — 93.000, на Германию — 786.000, на Соединенные Штаты — 523.000 и на Францию—337.000 тонн. В общем уже в 1910 г.

Германия и Соединенные Штаты опередили Англию в химической промышленности. Теперь, после войны, в Соединенных Штатах надеются занять первенствующее место в химической, так же, как и в металлургической промышленности.

В высшей степени интересно проследить, как Германия получила господство в добывании красок — краппа и индиго, которым еще в средние века прекрасные восточные ковры и ткани были обязаны своими яркими цветами. Сырым продуктом для искусственного получения этих красок служит каменноугольный деготь. В нем содержатся важнейшие так наз. ароматические соединения: бензола и толуола 3%, фенола 1%, нафталина 5%, антрацена 0,5%, — все в средних числах, так как состав каменноугольного дегтя колеблется в зависимости от природы каменных углей, из которых он добывается. Общее количество этих веществ составляет около ½% переработанного угля.

Еще в 1868 г. двум немецким химикам Гребе (Graebe) и Либерману (Liebermann) удалось получить красящее вещество краппа — ализарин — из антрацена, имеющего формулу $C_{14}H_{10}$. Окислением этого последнего получают вещество, называемое антрахиноном — $C_{14}H_8O_2$. Два атома кислорода входят при этом в молекулу антрацена, становясь вместо двух атомов водорода. Если действовать на антрахинон серной кислотой и затем окислять далее, то

в нее опять входят два атома кислорода и образуется ализарин $C_{14}H_8O_4$ — соединение, представляющее красящее вещество краппа. Количество ализарина, добываемого из краппа в 1870—1877 гг. ежегодно, равнялось 750 тоннам, количество добытого искусственно ализарина было в 1873 г. равно 100 тоннам, в 1884 — 1350 тоннам и в 1900 — 2000 тоннам. В связи с этим большие участки в средиземноморской области, особенно во Франции в окрестностях Авиньона, на которых с успехом занимались разведением краппа, должны были быть обращены для других культур, что было сопряжено с большими убытками. Но с другой точки зрения это надо считать выгодным, так как плодородные участки были возвращены для культуры хлебных злаков.

Экономические интересы еще в большей степени связаны с искусственным получением индиго. Эта важнейшая из красок применялась еще в глубокой древности египтянами, финикийцами и греками. Она получалась да и теперь может быть получена из различных растений; самое удобное для этого Indigofera tinctoria, родом из Ост-Индии, но распространившееся благодаря культуре в большей части тропических стран, как в Азии, так и в Африке и Южной Америке. Другое растение, из которого можно получить индиго, — Isatis tinctoria, синильник — более вынослив и встречается на севере, до восточных берегов Швеции. В прежние времена, особенно в

XIV ст., он культивировался во Франции и в Германии, но эта культура значительно ослабла после того, как начали ввозить индиго из Ост-Индии. Наши прародители начали, конечно, очень давно употреблять это растение для получения синей краски. Производство индиго было для Индии, и следовательно для Англии, одним из главных источников дохода. В 1897 г. ценность всего производства индиго исчислялась в 40 миллионов золотых рублей, что отвечало 6 миллионам килограммов чистого индиго, при чем 90% его получалось из Британской Индии.

В 1880 году знаменитому немецкому химику Адольфу Байеру (Adolf Baeyer) удалось получить индиго синтетически из нафталина, однако до 1897 г. невозможно было поставить производство экономически настолько выгодно, чтобы оно могло конкурировать с естественным продуктом. Работы, посвященные этой задаче, стоили десятки миллионов и были произведены, главным образом, штатом научных химиков на Баденской анилиновой и содовой фабрике

Производство индиго идет следующим образом. Сначала нафталин превращается в фталевую кислоту, путем нагревания с серной кислотой. Неожиданный случай, а именно разбитый термометр, привел к открытию катализатора—сернокислой ртути, который позволяет осуществлять процесс экономически выгодно. После этого надо пройти еще через шесть промежуточных этапов, прежде чем приходят

к конечной операции. При первой операции окисления выделяются большие количества сернистого газа, образующегося из серной кислоты отдачей одного атома кислорода. Чтобы из этого сернистого газа снова получить серную кислоту, пользуются открытым Винклером (Wincler) контактным способом. В одном из дальнейших этапов требуются большие количества хлора, — для его получения ввели способ электролиза хлористого калия.

Из всего этого очевидно, какой высокий уровень знаний и упорная выдержка нужны были для решения этой задачи. Но зато результат окупил затраченные силы. Ввоз индиго в Германию упал с ценности в 20,7 миллионов золотых марок в 1896 г. до 450.000 золотых марок в 1911 году, тогда как вывоз с 6,3 поднялся до 41,8 миллионов, несмотря на то, что цена индиго упала до одной пятой прежней цены. Одновременно вывоз из Британской Индии сократился с 72 до 4,5 миллионов золотых марок. Общая площадь плантаций индиго в Индии равнялась в 1897 г. не менее 600.000 гектарам.

Упомянем кстати, что немецкому ученому Павлу Фридлендеру (Paul Friedländer) удалось доказать, что пурпур античного мира представляет собой производное индиго — дибром-индиго, которое было получено раньше, но не обратило на себя внимания. Фридлендер извлек краску из 12.000 улиток, принадлежащих к виду Murex brandaris, которые, по

описанию Плиния, подходят к пурпуровым улиткам древности. Из этого количества он получил лишь 1½ грамма. Отсюда можно заключить, как должна была быть дорога эта краска. Можно оценить приблизительную стоимость килограмма в 22.000 золотых рублей, и, очевидно, окраска царской мантии должна была стоить несколько тысяч. Это и было преимущество царского сана — носить ткани, окрашенные пурпуром, красота которого воспета в ярких образах античными поэтами. Теперь даже бедняк мог бы разрешить себе платье, окрашенное пурпуром, но это и не пришло бы ему на ум, так как эта краска уступает по блеску и красоте многим другим современным краскам. Стремление к окраске пурпуром вызывалось, без сомнения, его дороговизной. Много свидетельствует за то, что в те времена, смотрели прежде всего на денежную ценность вещей, — повидимому, так же, как и многие выскочки в наши дни.

Заменив содержащиеся в индиго атомы азота на серу, Фридлендер получил сернистое индиго — прекрасную красную краску. Другой аналогичный препарат, благодаря своей багряной окраске, называется шарлаховым индиго.

Во время своих опытов, произведенных с целью получить из антрацена краски, аналогичные индиго, Бон (Bohn) в 1901 г. получил новый класс красок, которые называются индантренами. Среди них находим похожую на индиго синюю краску, которая отличается

от него не только своей красотой, но и тем, что она не обесцвечивается на свету. Можно сказать, что она совершенно несветочувствительна.

Точно также, благодаря счастливому случаю, Роб. Шмидту (Robert Schmidt) удалось получить исходя из амидоантрахинона ряд несветочувствительных красок, называемых альголовыми; они подобно индантренам получаются со всевозможными оттенками. Фабрике, которая занималась приготовлением открытых в 1869 году Петром Грисом (Peter Griess) так называемых диазокрасок, удалось открыть группу красок — бензоловых ярких, которые хотя и несколько светочувствительны, но очень хороши и превосходят высоко ценившиеся прежде бензидиновые краски.

Старейшие из каменноугольных красок:—открытый в 1856 году Перкиным (Perkin) мовеин и Вергеном (Verguin) в 1859 году фуксин, вначале очень часто применявшиеся, а также и последовавшие за этими двумя другие краски, превосходили по блеску и чистоте оттенка естественные продукты тех же цветов, но они были светочувствительны. В новых красках этот недостаток, можно сказать, совсем устранен, и они вместе с тем превосходят естественные краски тех же цветов по красоте и чистоте оттенков. Заменой некоторых составных частей красок различными другими веществами можно изменять оттенки почти в неограни-

ченном разнообразии и притом в определенном, заранее намеченном направлении: или от красного через оранжевый к желтому, зеленому, синему и фиолетовому или в обратном порядке. Теперь известно около 2.000 различных красок из каменноугольного дегтя и имеется выбор из них для всевозможных целей, не только в смысле отсутствия светочувствительности, но и в смысле прочности при мытье и красоты оттенка. Поэтому нельзя не удивляться, что в художественных кругах в настоящее время возникает направление, стремящееся отказаться от каменноугольных красок и вернуться к естественным красителям, во многом уступающим искусственным. Вероятно, при этом вспоминают те разочарования, которые прежде причинил недостаток прочности у старых каменноугольных красок, и не представляют себе реально тех больших возможностей, которые дают новые достижения в этой области. Это направление будет, конечно, кратковременным.

Во всяком случае можно рассматривать получение великолепных красок всех возможных оттенков спектра из грязного, дурно пахнущего каменноугольного дегтя, как высокое торжество современной науки, подарившей нам краски прекраснее, чем игра цветов на лугах.

Упомянем еще, что наиболее сильно флуоресцирующие краски принадлежат также к классу каменноугольных. На основании своего свойства одна из

этих красок получила название флуоресцеина. Ее получают из резорцина, имеющего сравнительно простой состав $C_6H_4(OH)_2$ и родственного фенолу и фталевой кислоте. Флуоресцеин, как фенол, имеет кислые свойства; его щелочные соли обладают интенсивной зелено-желтой окраской. Он служит исходным материалом для группы сильно красящих и флуоресцирующих веществ, из которых укажем бромистое соединение — четырехбромистый флуоресцеин. Он представляет собой более сильную кислоту, чем исходное вещество, и дает щелочные соли необычайной красящей силы. Калийная соль его есть эозин; в водном растворе она употребляется для окраски шерсти и шелка в красивый розово-красный цвет.

Вследствие большой красящей способности флуоресцеина его применяют для определения подземной связи водных бассейнов. Приведем следующий пример: из Дуная в Швабской Юре между Иммендингом и Мерингеном исчезает часть воды в пористом известняке. Предполагали, что эта вода снова появляется на поверхности земли 11 километрами южнее, около Ааха, где выходит подземный поток, вливающийся в Боденское озеро. Чтобы подтвердить это предположение, вылили раствор флуоресцеина в Дунай в том месте, где вода исчезает в каменном ложе, и вскоре заметили окраску воды в Аахе, чем была доказана предполагавшаяся связь подземных вод Дуная и Рейна.

Недавно умерший немецкий химик Эмиль Фишер (Emil Fischer), который так много сделал в области органической химии, как ни один из его современников, когда-то работал также и с флуоресцеином. Когда он в один прекрасный день вошел в общий бассейн купальни, то услышал, как его сотоварищи громко начали жаловаться, что вода стала грязной,— она приобрела сильную желтую окраску. Фишер сообразил, что он незаметно принес на себе немного флуоресцеина, но воздержался от научных объяснений и поскорее вернулся в свою лабораторию.

Флуоресцеину родственен хорошо известный всем химикам, употребляемый ими в качестве «индикатора» при определении содержания кислоты или щелочи в растворе,—фенолфталеин. Как говорилось выше, раствор бывает кислым, когда он содержит больше водородных, чем гидроксильных ионов. Фенолфталеин сам по себе бесцветен, но его щелочные соли окрашены в красивый красный цвет. Если прибавить к воде следы сильной кислоты, напр. соляной,—положим столько, чтобы образовался однодесятитысячно-нормальный раствор, то концентрация водородных ионов равна 0,0001 или 10^{-4}, как пишут математики, чтобы избежать многих нулей. Если прибавить к такому раствору каплю спиртового раствора фенолфталеина, то последний, будучи очень мало растворим в воде, выпадает из растворенного состояния и благодаря своей бесцветности остается незаметным. Но если

прибавлять по каплям раствора щелочи, например, едкого натра, имеющего заранее известную нормальность, то в определенный момент происходит резкая перемена окраски в красную, именно тогда, когда щелочного раствора как раз достаточно, чтобы нейтрализовать содержащуюся в растворе кислоту, т.-е. тогда, когда прибавленная щелочь эквивалентна кислоте. Поэтому можно, пользуясь для приливания щелочи измерительной трубкой, т. наз. бюреткой, определить точно момент нейтральности. На основании электрических измерений, пользуясь установленной Нернстом (Nernst) на основании электролитической диссоциации теорией концентрационных элементов, найдено, что красная окраска наступает тогда, когда концентрация водородных ионов падает до 8.10^{-10}.

При помощи фенолфталеина можно установить, является ли концентрация водородных ионов в растворе меньше или больше, чем 8.10^{-10}. При помощи какого-нибудь другого вещества, которое дает переход окраски при иной концентрации водородных ионов, можно определить, лежит ли эта концентрация выше или ниже той границы, которая отвечает этому другому веществу. Установили вообще последовательность красок, которые обнаруживают концентрацию водородных ионов в водных растворах в известных интервалах. Этим путем, в разработке которого особенное участие принимал датчанин Серенсен (Sö-

rensen) можно определить концентрацию водородных ионов в растворах, если они не окрашены, и притом с большим удобством, чем электрическими измерениями. Если же растворы окрашены, что, к счастью, бывает редко, то надо их предварительно обесцветить углем или применить электрометрический метод. Растительные краски в качестве индикаторов применялись химиками XVII ст., при чем сначала пользовались вытяжкой из фиалок, а потом лакмусом.

Можно спросить: какая польза от того, что знают концентрацию водородного иона в растворе? На это надо ответить, что все жизненные процессы в сильной степени зависят от концентрации водородных ионов так же, как и действие ферментов, которые обнаруживают наибольший эффект при определенной концентрации водородных ионов. Бактерии и дрожжевые грибки, которые играют громадную роль в нашей повседневной жизни, произрастают лучше всего и действуют сильнее всего при определенной концентрации водородных ионов, характерной для каждого вида. Переваривающая сила ферментов в желудке дает максимум действия при определенной концентрации водородных ионов, зависящей от содержания соляной кислоты в желудочном соке; при изменении его наступает нарушение правильности пищеварения, и это вредно отзывается на здоровьи. Точно также в полостных жидкостях и в выделениях желез, в лимфе и особенно в крови должна содержаться определенная

концентрация водородных или гидроксильных ионов для того, чтобы жизнь могла протекать правильно. Присутствие солей некоторых слабых кислот, особенно фосфорнокислых и углекислых, а также амфотерных белков, действует регулирующе и дает устойчивость в этом отношении. Вся живая природа регулируется концентрацией водородных ионов. Здоровье и болезнь, жизнь и смерть зависит от нее. И потому справедливо сказать словами Альфреда Нобеля (Alfred Nobel), что непрочные краски, служащие в качестве индикаторов, принесли человечеству больше пользы, чем блеск каменноугольных красок на наших платьях и в нашей обстановке. Тем не менее только небольшое число научных исследователей признало значение концентрации водородных ионов, большинство же человечества, хотя и инстинктивно и бессознательно, но поражается только красотою красок, которыми мы владеем благодаря переработке каменноугольного дегтя.

Производство красок и связанная с ним промышленность оказали существенное влияние на торговлю и хозяйство государств. Они вызвали дипломатические и экономические переговоры и интриги и были причиной народных волнений и вооружений. Это служит доказательством того, насколько глубоко коренятся в природе человека эстетические потребности. Эта потребность имеет первичное происхождение, она замечается даже у животных. Народы, жившие за

25.000 лет до нашего времени, украшали свои пещерные жилища стенной живописью и разрисовывали себя для военных и свадебных танцев красками, которые найдены в их обиталищах.

Другая эстетическая потребность удовлетворяется душистыми веществами. Их запас чрезвычайно обогатила органическая химия. Главнейшие пахучие вещества содержатся в цветах, аромат которых можно отогнать с водяным паром и таким образом его сконцентрировать. В других частях растений также содержатся пахучие вещества; большинство из них относится к классу терпенов и камфоры.

Терпены добываются из желтой смолистой массы, вытекающей из поврежденных стволов хвойных деревьев. С водяным паром из нее можно отогнать терпентин, тогда как остается смола, называемая канифолью. Терпентин служит хорошим растворителем, особенно для смол, и употребляется для производства лаков и политур. Вместо терпентина, можно во многих случаях пользоваться тетралином в качестве растворителя. Он получается в большом количестве по методу, разработанному Шретером (Schroeter), путем присоединения водорода к нафталину, продукту сухой перегонки каменных углей. Как замена керосина, он применяется для освещения и идет для покраски моторов и для других целей.

Немецкий химик Валлах (Wallach), более, чем кто-либо другой, потрудился при разработке химии

эфирных масел и тем создал путь к их синтезу. Крупные заводы возникли во всех странах для этой цели, и среди них почетное место заняла фирма Шиммель и К° в Мильтитце около Лейпцига. В 1910 году эта отрасль производства достигла в одной только Германии для многих неожиданной цифры около 50 миллионов золотых марок. Многие благовонные масла, напр., розовое, добываются из роз, которые в Мильтице культивируются на площади в 35 гектаров; масло отгоняется из цветов с водяным паром. Другие масла приготовляются искусственно; например, эссенция сирени получается из терпентина превращением его в терпинеол.

Многие душистые вещества происходят из бензола и его производных, которые потому и называются «ароматическими соединениями». Они часто содержатся в благовонных маслах многих растений, из которых они прежде получались. Теперь они все более и более вытесняются синтетическими продуктами. К таковым принадлежат: анетол из анисового масла, ментол из мятного, тимол из тминного. Кумарин—душистое вещество из видов Melilotus'а, Asperula odorata и бобов тонка—получается теперь исключительно путем синтеза при нагревании фенола с яблочной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты или хлористого цинка. Равным образом и ванилин, душистое начало ванили, добывается из глюкозида кониферина, который содержится в слое камби-

альной ткани хвойных деревьев. К этим веществам, получаемым при помощи синтеза, можно причислить: гелиотропин и ионон, ароматические начала гелиотропа и душистых фиалок, а также коричный альдегид из коричного масла.

Многие искусственные душистые вещества представляют собой смеси различных веществ; так, например, искусственное розовое масло, ландышевое масло и масло душистых фиалок. Многие искусственные духи не имеют ничего общего с похожими на них естественными ароматами, они получают названия только по своему внешнему сходству с последними. Духи орхидей заменяют салициловоамиловым эфиром; в качестве искусственного масла горьких миндалей применяют нитробензол для отдушивания мыла. Некоторые душистые вещества приготовляются из жирных кислот; например, уксусноэтиловый эфир, масляноэтиловый эфир, называемый ананасовой эссенцией, изовалерианово-амиловый эфир, называемый яблочной эссенцией, амиловоуксусный эфир, идущий под названием грушевой эссенции. Они применяются, главным образом, для освежающих напитков, конфект и искусственных вин.

Вследствие искусственного получения эссенций эти продукты очень подешевели. Цены на ванилин, кумарин и гелиотропин, которые в 1875 году были 3.500, 2.500 и 1.500 рублей золотом за килограмм, упали в 1911 году до 15, 12 и 5 рублей.

Камфора может быть также причислена к душистым веществам. Фирме Шеринга удалось получить японскую камфору из терпентина. Это имеет большое значение. До сих пор японцы имели монополию на это важное вещество, которое извлекается перегонкой из растущего, главным образом, на острове Формозе дерева—Laurus Camphora. Камфора часто применяется при производстве целлюлоида и в медицине.

С незапамятных времен все народы, даже стоящие на низкой ступени развития, знали целебные свойства многих растений и применяли их в естественном виде или в препаратах для лечения болезней. Фармацевтическая химия воспользовалась этими препаратами из растительного и животного мира и прибавила к ним препараты минерального происхождения В настоящее время все эти продукты по возможности заменяются синтетическими препаратами, состав которых точно известен.

Еще в 1831 году француз Субейран (Soubeiran) получил перегонкой спирта с белильной известью ценное снотворное и наркотическое средство—хлороформ $CHCl_3$. Несколько позднее в том же году Либих (Liebig) нашел то же вещество в продуктах перегонки ацетона с белильной известью.

В 1910 г. арабский врач Аби бен Иза упоминает о том, что при глазных операциях для уменьшения боли применяются анестезирующие средства. Вероятно, эти средства содержали препараты приме-

нявшегося с древних времен и упоминаемого в первой книге Моисея волшебного корня Мандрагора, а также указываемого Гомером в Илиаде наркотического вещества, посвященного богу Морфею, а именно опия.

В 1150 году Николаус (Nikolaus), глава Медицинской Школы в Салерно, упоминает о вдыхании наркотических паров в своей книге «Антидотарий», которая может считаться первой в Европе фармакопеей. Эти вещества применялись при операциях. В 1844 году Уэльс (Wells) произвел первый наркоз с открытым Пристлеем «веселящим» газом (закись азота N_2O). Позднее, в 1846 г. американцы Джаксон (Jackson) и Уорринг (Warring) применили эфир в качестве наркотика; но значительно сильнее действует хлороформ, который введен в качестве усыпляющего средства хирургом Симпсоном (Simpson) в Эдинбурге. Либих открыл хлорал-гидрат, который он получил действием хлора на спирт. Усыпляющее свойство этого вещества открыто Либрейхом (Liebreich) в 1869 г., и хлорал-гидрат быстро получил широкое распространение в медицине. К хлороформу близко стоит открытый французским химиком Серюла (Sérullas) иодоформ. До 1870 года он не применялся на практике, с тех пор он служит антисептическим средством.

Из глицерина фабричным путем приготовляется самое сильное из всех обезболивающих средств —

алипин, который впрыскивается местно при хирургических операциях и совершенно устраняет болевые ощущения.

Все эти вещества, однако, не могут считаться за настоящие целебные средства, хотя некоторые из них, особенно хлороформ, в большой степени содействовали врачеванию человеческих страданий и болезней.

Первым синтетически полученным настоящим лечебным средством была салициловая кислота. Она встречается в коре некоторых видов тополей и ив. Навар ивовой коры с давних времен применяется против ревматизма. В 1866 году Кольбе (Kolbe) получил салициловую кислоту из финолята натрия [1]. Этот последний образует с углекислотой салициловокислый натрий, из которого легко может быть выделена салициловая кислота. Соль ее сама по себе может применяться в качестве лекарства. Если действовать на натриеву соль ацетилхлоридом, то образуется натровая соль ацетилсалициловой кислоты.

Эта кислота, называемая аспирином, обладает тем же действием, как и салициловая кислота, но не имеет многих отрицательных свойств последней. Этот препарат получен в 1870 году в крупном масштабе фирмой «наследники Гейдена в Дрездене»

[1] Фенолят натрия есть соль карболовой кислоты (фенола) — C_6H_5ONa *Н. Ш.*

Асперин прописывается не только против ревматизма и подагры, но особенно против инфлюэнцы, невралгических болей, в качестве жаропонижающего средства при лихорадке и т. п.

Вторым весьма ценным жаропонижающим средством является открытый Кнорром (Knorr) антипирин с его производным пирамидоном. Третьим подобным же средством оказался, по наблюдению молодых студентов-медиков Кана (Kahn) и Геппа (Hepp), ацетанилид, действующий жаропонижающе при лихорадке. Изучая физиологическое действие нафталина, они нашли, что примененный ими препарат понижает температуру тела. Но при ближайшем исследовании оказалось, что это был не нафталин, но ацетанилид; в аптекарском магазине случайно перепутали вещества. Этот новый жаропонижающий препарат получил название антифебрина. Впоследствие у него оказались ядовитые действия и потому попытались применить его спиртовое производное, называемое фенацетином, который обладает теми же ценными свойствами, при значительно пониженных ядовитых действиях.

В Америке и Англии часто применяется в качестве жаропонижающего средства сильно пахучее масло борвинка. Оно добывается перегонкой растущего в Новом Джерсее растения Gaultheria procumbens. Вместо этого теперь употребляют обыкновенно ментоловосалициловый эфир, который является составной

деятельной частью гаултерового масла и легко получается из салициловой кислоты. Это масло действует жаропонижающе. Оно втирается в кожу, тогда как другие препараты обычно принимаются внутрь. Преимущество, такого метода заключается в том, что можно получать сильное местное действие. Впрочем многим неприятен запах этого масла. И поэтому стали пользоваться другими летучими эфирами салициловой кислоты, не имеющими запаха; они называются мезотаном и спирозалем.

Эмилю Фишеру удалось синтетически получить содержащийся в какао теобромин и в кофе и чае — кофеин и теофилин. Из этих трех веществ, принадлежащих к пуриновой группе, два готовятся в крупном масштабе извлечением эфиром шелухи бобов какао и бензолом — кофейных зерен, которые сами продаются потом как кофе без кофеина. Эти вещества называются диуретинами (мочегонными средствами) и применяются при водянке.

В гинекологии часто применяется кровоостанавливающее средство, которое приготовляется из корневищ растущего в Америке растения Hydrastis Canadensis. Действующее начало его — гидрастин — содержится в нем в количестве 2,5—4%. Теперь гидрастин добывается из упомянутого выше прекрасно пахнущего гелиотропина, на который он сам очень мало похож.

Извлекаемый из надпочечной железы адреналин позволяет хирургам производить операции без замет-

ного кровотечения. Его химический состав недавно был исследован Штольцем (Stolz) и был осуществлен его синтез. Этот синтетический препарат поступил в продажу под именем супраренина. Он повышает кровяное давление и суживает кровеносные сосуды. Хирург применяет его местно при помощи впрыскивания, чтобы ослабить кровотечение в оперируемой области.

Для аналогичной цели применяется и удивительный препарат, кокаин—алкалоид, добываемый из цветов кустарника кока, в больших количествах разводимого в Южной Америке. Кокаин—прекрасное анестезирующее средство, которое применяется путем впрыскиваний или смазки слизистых оболочек для уменьшения чувствительности, особенно при глазных операциях. Он действует также и на мозг, вызывая приятные мысли, устраняя чувство голода и жажды, усталости и плохого настроения. Поэтому-то среди жителей Южной Америки очень распространено жевание листьев кока.

Солями кокаина часто злоупотребляют, как и солями морфия, находя удовольствие в их приятном действии. Как и адреналин, кокаин вызывает сокращение кровеносных сосудов и повышает кровяное давление. Он применяется при хирургических операциях обыкновенно с прибавлением небольшого количества адреналина, для того чтобы обезболить операцию и избежать кровотечения. Кокаин, однако, очень ядовит

и вызывает местное раздражение. Поэтому пытались найти менее вредную замену для этого вещества.

В 1915 г. Эйнгорн (Einhorn) открыл препарат—новокаин—производное бензола, который надо признать лучшим из подобных веществ. Он приблизительно в 7 раз менее ядовит, чем кокаин, и не имеет раздражающего действия, свойственного последнему. При употреблении к новокаину прибавляют также немного адреналина. Его считают лучшим из известных средств для местной анестезии и он значительно облегчил работу хирургов. Он приготовляется в фабричном масштабе.

Очень большие успехи сделало производство снотворных средств (кстати заметим, что хлороформ, так же как иодо - и бромоформ, получается теперь электролитически). Снотворные: сульфонал, трионал, тетронал и особенно полученный впервые Эмилем Фишером веронал сделались необходимым человечеству и приготовляются в фабричном масштабе. Два первых получают из спирта, последний—-из уксусной кислоты, на которую действуют чрезвычайно неприятно пахнущим, родственным сероводороду веществом — меркаптаном. Меркаптан известен как неприятный побочный продукт при сульфатноцеллюлозном производстве. Чтобы устранить отвратительный, хотя и безвредный, запах этого вещества, заводы сульфатной массы должны строить большие трубы, отводящие газы в высокие слои атмосферы. Многие,

конечно, припомнят, как лет двадцать тому назад воздух в Стокгольме три дня был отравлен. На запросы публики газеты объяснили, что в эти дни было почти полное безветрие, и потому пары и газы не могли быть уносимы из города. Это был, по словам газет, «собственный запах города». Этот ответ возбудил досаду, смешанную с улыбкой. В действительности же дело обстояло так: одному стокгольмскому ученому было поручено исследовать вопрос о том, как возможно устранить дурной запах, который распространяется на близлежащий город от одной бумажной фабрики. Чтобы действовать основательно, ученый постарался прежде всего ознакомиться со свойствами меркаптана, запас которого сохранялся у него в банке. По окончании опытов он хотел избавиться от неприятной собственности и передал банку с содержимым служителю, который ранним, темным, осенним утром незаметно бросил ее в озеро Бруннсвикен. Результат получился колоссальный. И прошло некоторое время, прежде чем дело объяснилось.

Аналогичное происшествие имело место в округе по соседству с фабрикой, где впервые в большом масштабе приготовлялись три снотворных средства, сами по себе лишенные запаха. Разница заключалась только в том, что столица Швеции отделалась тремя днями испытания обонятельных органов, тогда как окрестности фабрики постоянно были удручены дурным запахом, пока полиция не закрыла фабрики.

Предприятие переселилось в почти ненаселенную местность, где оно мирно продолжало свое дело. Теперь удалось построить аппараты, которые устраняют возможность проникновения заметных количеств меркаптана в воздух [1]).

Четыре указанных выше наркотика имеют очень большое преимущество перед применявшимся прежде морфием. Во-первых, они не имеют многих вредных побочных влияний, которые свойственны морфию, а во-вторых, и это главное—они не возбуждают в па-

---

[1]) К сожалению не все сернистые органические соединения безобидны или даже полезны человеку. Среди них есть вещество, которое служит идее разрушения. Оно сыграло печальную роль в последнюю мировую войну, особенно в ее последних фазах. Это вещество получило название „иприта“ по первому месту своего массового применения.

Оно получается действием хлористой серы на органический газ этилен C_2H_4 и представляет собой этиловый эфир (см. стр. 351), в котором кислородный атом заменен атомом серы, а два атома водорода атомами хлора.

Действие этого препарата ужасно, он не только вызывает тяжелое поражение дыхательных путей и глаз, вплоть до слепоты, но действует также на кожу, на которой образуются волдыри и опухоли.

Н. Д. Зелинский впервые получивший это вещество в лаборатории Викт. Мейера, в 80-х годах прошлого столетия, жестоко пострадал от него и на несколько месяцев был лишен возможности работать. Защита от иприта на войне требует не только противогазовой маски и очков, но герметически сшитого непроницаемого одеяния, подобного одежде водолаза. *Н. Ш.*

циенте непреодолимую в них потребность, которая обыкновенно наступает при употреблении морфия. Сульфонал вследствие своей трудной растворимости действует медленно, трионал в этом отношении удобнее, но еще лучше тетронал и особенно веронал, который поэтому пользуется большим сочувствием у врачей и пациентов и находит себе все более широкое распространение.

С давних времен употребляют простые мышьяковистые препараты, особенно мышьяковистую кислоту для борьбы с малокровием, с некоторыми кожными болезнями, с заболеваниями, вызываемыми трипанозомами, и с перемежающейся лихорадкой. Позднее делались попытки создать мышьяковистые препараты органической природы, чтобы получить сильно действующие средства, которые вместе с тем не были бы слишком ядовиты и потому не были бы опасны для самого больного. Блюменталь (Blumenthal) ввел в 1902 г. в терапию атоксил. Подобное же вещество было получено еще в 1863 г. Бешаном (Béchamp) при нагревании анилина с мышьяковой кислотой. Позднее это вещество оказалось натровой солью сложной кислоты, содержащей мышьяк. В 1905 г. оно было с успехом применено Томасом (Thomas) против свирепствующих в тропиках болезней — сонной болезни, вызываемой трипанозомами, и малярии, а знаменитый врач Кох (Koch) в 1907 г. применил его против чумы рогатого скота в южной Африке.

Оно оказалось действительным также против малокровия и отчасти против сифилиса, но имеет то неудобство, что действует на зрение и иногда вызывает слепоту. Поэтому Эрлих (Ehrlich) в своей лаборатории по хемотерапии в Франкфурте-на-Майне старался получить новые органические мышьяковистые соединения, которые были бы лучше атоксила. Ученик его, японец Гата (Gata) в шестьсотшестом испытанном им совместно с Эрлихом препарате нашел, наконец, искомое вещество (1910 г.). Средство это было вначале названо «Гата 606», но позднее получило название «сальварсана». Впоследствии составили новые подобные же средства, как, например, новосальварсан и др. Во Франции в Институте Пастера в Париже с успехом вели подобные же работы. Эти средства нашли себе различные применения для борьбы с указанными выше болезнями: трипанозомными заболеваниями, перемежающейся лихорадкой, сонной болезнью, малярией и оспой.

Моргенрот (Morgenroth) в Берлине пытался получить производное хинина, которое должно было превзойти это прекрасное, давно известное средство против малярии. Он открыл препарат, названный оптохином, который оказался полезен при воспалении легких, уносящем в могилу много людей, нередко в цветущем возрасте.

Химия дала в распоряжение гигиены целый ряд сильных антисептических и дезинфицирующих

средств. Из них мы упомянем: перекись водорода: сулему (хлорную ртуть), хлорную известь, формалин, фенол (карболовую кислоту), тимол, лизол, крезол, а также иодоформ.

Производство всех этих синтетических препаратов было поставлено главным образом на немецких фабриках. Там же преимущественно получались многочисленные специфические антитоксины—противоядия против бактерий, вызывающих самые распространенные и тяжелые болезни. Эти антитоксины образуются в теле животных путем до сих пор невыясненных процессов.

Из всего сказанного ясно, что химические фабрики производят не только красивые краски и благовония для удовлетворения эстетических потребностей человечества, но, что гораздо важнее, они в широком масштабе увеличили и улучшили средства борьбы с болезнями и заразою. Получено около 5000 синтетических целебных средств; только немногие из них вошли в обиход, но, очевидно, человечество сделало еще только первые шаги в развитии этой области, которая обещает принести будущим поколениям силу, здоровье и счастье в такой мере, о которой мы до сих пор не имеем понятия.

Глава XIII.

Целлюлоза, каучук.

Целлюлоза принадлежит к классу углеводов, т.-е. соединений углерода с кислородом и водородом, в которых два последних стоят друг к другу в таком же отношении, как в воде, т.-е. в отношении одного атома кислорода на два атома водорода. Химическая формула целлюлозы—$(C_6H_{10}O_5)n$, где n обозначает неизвестное целое число. Хотя процентный состав целлюлозы известен, но еще не знают величины ее молекулярного веса. Вследствие неспособности целлюлозы к кристаллизации и ее коллоидной природы предполагают, что n—очень большое число.

Коллоидальные свойства целлюлозы и ее соединений обусловливают ее многочисленные применения точно так же, как коллоидное состояние силикатов после их плавления дает им их высокую ценность. Разница в физических свойствах производных целлюлозы и силикатов заключается между прочим в чрезвычайно высокой пластичности первых, что очень

ценно для многих применений. Целлюлоза обладает при этом еще другим важным свойством, а именно — на нее не действует ни кислород воздуха, ни вода.

Целлюлоза образует растительные перепонки. Чистая целлюлоза получается из хлопчатой бумаги, когда из нее удаляют заключающиеся в ней другие вещества при помощи щелочей, кислот и белящих средств. Вследствие богатого содержания целлюлозы дерево служит главным сырым материалом для ее получения, особенно при производстве бумаги.

Бумага получалась прежде в Европе из тряпья. Когда же в этом материале стал чувствоваться недостаток, начали примешивать к нему древесную массу, которая получается обработкой дерева на вращающихся жерновах. Этот метод открыт Вёльтером (Voelter) в 1846 г. и введен в Швеции в конце 1850 г. До сих пор такая масса употребляется, как прибавка, при приготовлении бумаги; она не может применяться одна, так как волокна при размоле разрываются и делаются слишком короткими. Если дерево перед размолом обрабатывается паром, то древесная масса может употребляться для производства картона и оберточной бумаги. Пытались отделять древесные волокна друг от друга химическим путем, не разрывая и не разламывая их.

Дерево состоит из целлюлозы, лигнина и смолистых веществ. Чтобы освободить целлюлозу от этих соединенных с нею веществ, прежде кипятили древесные

опилки с 20 — 25%-ным едким натром (1870 г.). Позднее нашли, что можно получить более плотную, прочную бумагу, когда щелочь содержит сернистый натрий, получаемый из сернокислого натрия. Добываемый этим путем продукт называется сульфатной массой. По методу, разработанному Экманом (Ekman) в 1874 г. на целлюлозной фабрике в Бергвике, дерево кипятится с кислым сернокислым магнием при 140°—160°, при чем лигнин и другие примеси растворяются и остается одна целлюлоза.

В 70 годах Александр Митчерлих (Alex. Mitcherlich) изменил этот метод, при чем вместо сернистокислого магния применил получаемый из доломита раствор сернистокислых кальция и магния или — из известняка раствор сернистокислого кальция. Этот метод употребляют и теперь, пользуясь изобретенным Партингтоном (Partington) аппаратом. Полученная при этом масса называется сульфитной целлюлозой.

Прежде чем целлюлоза перерабатывается в бумагу, она отбеливается, промывается и, если нужно, окрашивается подходящими примесями. После этого она взмучивается в воде и проводится на бесконечной полосе, движущейся на вальцах, причем вода в большей части сама стекает, а остаток ее удаляется тем, что последние вальцы нагреваются паром. Далее следует обработка, зависящая от той цели, с которой изготовляется продукт.

При химическом добывании целлюлозы получают большое количество отбросов, которые должны быть переработаны; иначе они были бы обременительны. Древесные опилки при нагревании до высокой температуры со щелочью могут быть окислены в щавелевую кислоту. Этим путем получается большая часть этой кислоты. В Швеции обыкновенно подвергают древесные опилки сухой перегонке, если не употребляют их в качестве горючего материала. При этой операции получают уголь, в качестве сухого остатка, газы и водную жидкость, содержащую главным образом уксусную кислоту, ацетон и метиловый спирт. Эти важные химические продукты готовятся теперь именно этим путем. Возможно, что в будущем этод метод будет заменен добыванием уксусной кислоты и ацетона из ацетилена получаемого из карбида кальция. Что же касается метилового спирта, который необходим для многих химических процессов, то для него сохранится, вероятно, получение путем перегонки дерева.

Главную часть отбросов образуют остающиеся растворы. Для использования органического вещества, остающегося в большом количестве в сульфитных щелоках, Штреленерт (Strehlenert) предложил получение из них горючего вещества под названием «сульфитного угля». Масса должна быть для этого нагрета в автоклавах при доступе воздуха до 170—190°. При этом сернистокислый кальций окисляется

в сернокислую соль, сернистый газ и сероводород улетают, но могут быть использованы. Вода также улетает, и остается твердая масса, именно сульфитный уголь, служащий в качестве топлива.

В настоящее время из сульфитных щелоков получают также спирт, т. н. «сульфитный спирт». Щелока нейтрализуют известью, прибавляют к ним необходимых для дрожжей питательных солей и дают перебродить. Образующийся за счет содержания сахара спирт отгоняется. Однако этим путем используется только около 5% всего органического вещества. А так как в Германии в 1909 г. производилось около 600.000 тонн сульфитной целлюлозы, и так как по опытам можно получить один литр спирта на каждые 20 килограммов массы, то можно было бы добыть 30 миллионов литров 95% спирта из щелоков.

Получение химическим путем бумажной массы достигло в одной только Германии в 1909 г. стоимости в 120 миллионов марок; потребление бумаги и картона в Германии уже в 1900 году достигло одного миллиона тонн; теперь оно, конечно, больше. Из этого можно заключить вообще о значении этой отрасли промышленности [1]).

Целлюлоза служит исходным продуктом для целого ряда продуктов, получаемых химическим путем

---

[1]) В России в 1913 г. добыто было 9.100.000 пудов бумаги, в 1922 году—3.900.000 пудов. Н. Ш.

Самый важный из них — азотнокислое соединение — «нитроцеллюлоза». Еще в 1846 году Шенбейн [1]) (Schönbein) получил «гремучую» вату», обрабатывая вату смесью азотной и серной кислот. Для этого берут обычно хлопчатобумажные остатки; в военное время пользовались для этого древесной целлюлозой.

При зажигании гремучая вата сгорает без взрыва. Взрыв вызывается ударом или толчком, обыкновенно при помощи запала с гремучей ртутью. При взрыве образуется большой объем газов: азота, углекислого газа, окиси углерода и водяного пара. Гремучая вата взрывает и во влажном состоянии, что очень важно для взрывов под водой. Если растворить гремучую вату в ацетоне или смеси спирта с эфиром и испарить растворитель, то остается коллоидальная масса. Она была первым бездымным порохом.

Альфред Нобель (Alfred Nobel), имеющий за собой большие заслуги в области усовершенствования

---

[1]) Христиан Шёнбейн (Christian Friedrich Schönbein) (1799—1868) представляет собой тип в высшей степени оригинального ученого. Ему принадлежат многочисленные исследования окислительных реакций, процессов каталитических и сопряженных, активирования кислорода (см. прим. на стр. 360). Им открыт был озон, особое химически деятельное состояние кислорода с молекулой, состоящей из 3-х атомов (O_3). Мысли Шёнбейна дошли до нас не только в его статьях, но и в обширной переписке с выдающимися химиками того времени. Эти мысли до сих пор сохранили интерес и свежесть и во многом опередили взгляды современников. Н. Ш.

техники взрывчатых веществ, нашел в 1863 г. метод приготовлять в крупном масштабе открытый итальянцем Собреро (Sobrero) нитроглицерин.

В 1864 году он нашел, что нитроглицерин может взрывать от запала гремучей ртутью. Однако чистый нитроглицерин оказался очень опасным в обращении, и потому Нобель смешал его с трепелом, который его впитывает и превращает в пластическую массу. Эта масса есть динамит. Он нашел себе широкое применение. Впоследствии Нобель смешал нитроглицерин с гремучей ватой и получил чрезвычайно сильное, желатинообразное взрывчатое вещество, гремучую желатину, которая отличается сравнительной безопасностью в обращении. В Англии это вещество называют кордитом и готовят его смешением 65% гремучей ваты, 30% нитроглицерина и 5% вазелина. Эта смесь разбавляется небольшим количеством ацетона, и полученная пластичная масса прессуется в жгуты (по-английски Cord, отсюда название кордит).

Когда прибавленный ацетон испарился, остается рогообразная масса, нечувствительная к удару и потому безопасная в обращении. Открытый Нобелем факт, что одно взрывчатое вещество может желатинировать (превращаться в студень) при растворении в другом и таким путем сделаться удобным в обращении, имеет большое практическое значение, и желатинированные взрывчатые вещества играют

теперь главную роль при производстве военных снарядов.

Низшие степени нитрования целлюлозы при растворении их в смеси спирта и эфира образуют жидкость, называемую **коллодием**, которая при испарении растворителя оставляет кожистый слой. Коллодий открыт американцем **Мэйнардом** (Maynard) в 1847 г. Он употребляется в медицине для покрытия открытых ран, особенно после хирургических операций, и применялся прежде в фотографии, когда в ней еще господствовал коллодионный способ. Такого же рода нитроцеллюлоза, называемая коллодионной ватой или коллоксилином, является исходным веществом для получения целлюлоида и искусственного шелка.

В 1869 г. американец **Хайатт** (Hyatt) нашел, что коллоксилин с камфорой образует желатинозную, при нагревании пластичную массу, которая при остывании становится рогообразной. Эта масса была названа целлюлоидом и получила очень широкое и разнообразное применение. В качестве целлюлозы для этого берут тонкую бумагу, которая обрабатывается смесью равных частей серной и азотной кислот. После нитрования продукт размалывается и промывается, вода отжимается, и влажная масса смешивается с половинным количеством камфоры. После этого вода совершенно удаляется и, если надо, прибавляется подходящая краска, затем сильно прессуется при 130°. При этом наступает полное растворение

целлюлозы в камфоре. Последняя сушка производится в вакууме. Прибавляя к смеси 1$^1/_3$ части эфира или метилового спирта, можно работать при обыкновенной температуре.

Замешивание производится в закрытом аппарате и продолжается до тех пор, пока не получают пластической массы, которая прокатывается между железными или цинковыми листами и, наконец, высушивается. При 125° масса становится пластичной и ей можно придать любую форму. Она очень удобна для всякого рода изделий. Раствор ее в спирту, амилово- или этилово-уксусном эфире образует прекрасный лак, называемый цапоновым лаком; он служит для покрытия всякого рода предметов из дерева, металла, бумаги или ткани тонким и прозрачным слоем, который можно чистить водой и мылом. Пегамоид есть желатинозная смесь целлюлоида с любой желаемой краской.

Большим недостатком целлюлоида является его огнеопасность. При 150° он уже воспламеняется и сгорает очень сильно, распространяя запах камфоры. Особенно тяжелые несчастия произошли не раз благодаря воспламенению кинематографических лент во время кинопредставлений.

Если погрузить бумагу на короткое время в концентрированную серную кислоту, то целлюлоза с поверхности превращается в желатинозную массу, называемую амилоидом; она заполняет поры бумаги и

после промывки и высушивания, делает ее непроницаемой для воды. Это так наз. пергаментная бумага. Если спрессовать много листов пергаментной бумаги, то получается материал, называемый в Англии твердой фиброй, который применяется для производства коробок, сундуков, чемоданов и проч. Он пригоден также в качестве изолирующего средства для электричества.

При действии не слишком крепкого раствора хлористого цинка на целлюлозу или бумагу также образуется амилоид или пергамент. Название амилоид происходит оттого, что он, подобно крахмалу (по-латыни amylum), окрашивается иодом в синий цвет. Поэтому хлористый цинк и иод применяются в качестве реактива на целлюлозу, особенно при микроскопических исследованиях.

Крепкая соляная кислота очень быстро разрушает целлюлозу. Ею пользуются поэтому для отделения хлопчатой бумаги, примешанной к шерсти или шелку.

Напротив того, щелочи действуют на целлюлозу гораздо слабее, чем на животные ткани. Если погрузить хлопчатую бумагу в концентрированный раствор едкого натра, то образуется соль, состоящая из одной молекулы NaOH с двумя молекулами $C_6H_{10}O_5$. Это характеризует целлюлозу, как амфотерное вещество: она образует соли с основаниями и с кислотами. Другие углеводы, каковы сахара, а также многоатомные спирты, например, глицерин и эритрит, обла-

дают той же способностью образовать солеобразные соединения как с кислотами, так и с основаниями.

Хлопчатая бумага при поглощении едкого натра разбухает, и волокна, закрученные в природе вокруг своей оси, раскручиваются и сокращаются по своей длине, приобретая характерный шелковистый блеск, который происходит от параллельных бороздок на волокнах. Блеск сохраняется и после отмывания едкой щелочи, и крепость волокон оказывается повышенной; кроме того, они легче воспринимают краски. Этот процесс был открыт англичанином Мерсером (Mercer) в 1844 г., и потому он носит название мерсеризации.

Долгое время мерсеризация не применялась на практике, пока одна фабрика в Крефельде не ввела ее в обиход и начала обрабатывать этим методом нитки и ткани в натянутом состоянии — натяжение препятствует сморщиванию волокон. Можно производить мерсеризацию так, что только одна часть ткани ей подвергается, другая же остается неизменной. Благодаря этому получается внешний вид ткани, подобный крепу.

Характерным растворителем для целлюлозы является медноаммиачный раствор, т.-е. раствор гидрата окиси меди в аммиаке. Этот раствор целлюлозы употребляют для покрытия бумаги. Если оставить такую бумагу лежать на воздухе, то аммиак улетучивается и бумага оказывается покрытой малахитово-зеленой, водонепроницаемой кожицей; при погружении в ки-

слоту окись меди растворяется, и остается слой чистой целлюлозы. Такую бумагу называют виллесденовой. Можно этим способом обрабатывать и другие предметы, которые носят то же название.

Крепкий раствор хлористого цинка также растворяет целлюлозу и образует с ней сиропообразную жидкость. Заставляя ее вливаться тонкой струей в спирт, получают тонкие нити; высушенные и обугленные эти нити употребляются для электрических лампочек накаливания.

Натронная целлюлоза образует с сероуглеродом характерный продукт—ксантогенат целлюлозы, растворимый в воде. Раствор желатинирует при действии солей или спирта и даже произвольно при стоянии, но в последнем случае он разлагается, и из него выпадает целлюлоза в виде пластической массы, которая годится для отливки в формы.

Растворы коллоксилина или целлюлозы служат для получения искусственного шелка. Они через очень тонкие отверстия выдавливаются в чрезвычайно тонкие нити, попадающие в жидкость, которая отнимает от них растворитель, и нити застывают в искусственный шелк.

Начало этому производству положил французский инженер Шардоннэ (H. de Chardonnet). Он заставлял раствор коллоксилина в смеси спирта с эфиром вливаться тончайшими струями в воду. Вода растворяет спирт и эфир, и остаются коллоксилиновые нити.

Большая огнеопасность этого продукта может быть устранена тем, что его обрабатывают раствором сернистого аммония, NH_4SH. Этим удаляют остатки азотной кислоты и переводят вещество обратно в целлюлозу; такой процесс называют денитрификацией. После этого производят отбелку и покраску и промывают уксусной кислотой и мыльным раствором, благодаря чему искусственный шелк приобретает мягкость и способность шуршать (характерное свойство шелка издавать особый звук при трении).

С помощью медноаммиачного раствора целлюлозы производится также и искусственный шелк. Нити при этом выдавливаются в разбавленную кислоту, которая растворяет окись меди и аммиак, оставляя чистую целлюлозу. Это вещество называется «глянцштофом» и приготовляется на фабрике в Эльберфельде.

Наконец, можно употребить для этого и раствор ксантогената целлюлозы, который поступает в продажу под именем вискозы. Его выдавливают тонкими нитями в раствор хлористого аммония. Ксантогенат теряет сероуглерод и едкий натр и остается чистая целлюлоза. Последний метод изобретен англичанами Кроссом (Cross) и Беваном (Bevan). Продукт носит название вискозового шелка и превосходит два других продукта блеском, прочностью и равномерностью покраски. В последнее время получается искусственный шелк из уксуснокислого соединения целлюлозы; о нем говорят, как о самом красивом.

Хот яискусственный шелк обладает бóльшим блеском, чем естественный, и стоит на половину дешевле, однако он не мог вытеснить этого последнего. Нити естественного шелка тоньше, а потому ткань легче, чем из искусственного, который притом плохо выдерживает сырость. Искусственный шелк применяется поэтому, главным образом, для декоративных целей, позументов, занавесей, мебельных материй и проч. Приготовляются из него также искусственные волосы, конская грива и калильные чулки для ауэровских горелок. Мировое производство равно приблизительно 7.000 тонн.

Мы говорили выше о том, что ввиду чрезвычайной огнеопасности целлюлоида он служил не раз причиной несчастных случаев. К сожалению, невозможно устранить у целлюлоида его неприятного свойства путем обработки сернистым аммонием, как у коллоксилина. Но и в данном случае нашли обходный путь. Легкая воспламеняемость целлюлоида зависит от содержания в нем азотнокислой целлюлозы; подобно тому, как у пороха, она зависит от содержания азотно-кислого калия — селитры. Можно себе представить, что другая соль — или, правильнее, другой эфир целлюлозы — может иметь такие же ценные свойства, как и азотнокислая, не обладая горючестью и взрывчатостью. Вместо высшей степени нитрования целлюлозы $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ мог бы оказаться пригодным другой эфир целлюлозы, например, уксуснокислый $C_6H_7O_2(CH_3CO_2)_3$ — триацетат целлюлозы.

Знаменитый французский химик Шютценбергер (Schützenberger) получил это соединение в 1869 году, нагревая целлюлозу (вату или фильтровальную бумагу) с уксусным ангидридом до 180°.

Это соединение, растворенное в камфоре или другом подходящем веществе, обладает прекрасными свойствами целлюлоида, не имея его главного недостатка— легкой воспламеняемости; оно известно в технике под именем целлита; его раствор в камфоре, заменяющий целлюлоид, носит название сикоида и получен впервые Эйхенгрюном (Eichengrün) на Эльберфельдских заводах. Сикоид растворим в хлороформе и ацетоне. Он производится, главным образом, фабрикой Société Industrielle de Celluloïde в Париже. Из него делают несгораемые фильмы.

Насколько велико это производство видно из данных о выработке, которая в 1911 году равнялась 100 милл. метров фильмы стоимостью в 18 миллионов золотых рублей. Несмотря на войну, это производство, несомненно, возросло, вследствие увеличивающейся популярности кинематографа.

Сикоид более растяжим, чем целлюлоид, и в некоторых случаях может заменять каучук и гуттаперчу. Из сикоида делают также искусственную конскую гриву, щетки и так же, как из искусственного шелка, изготовляют дамские шляпы. Растворы сикоида служат в качестве лака для бумажных и металлических предметов и в крупном масштабе идут

для покрытия крыльев аэропланов, которые становятся от этого не только плотными, но твердыми и гладкими. Сикоид представляет собой прекрасный изолирующий материал для электрических машин, что зависит не только от малой электропроводности, но и от низкой диэлектрической постоянной.

Из целлита получается искусственный шелк; для этого он растворяется в хлороформе, и тягучая сиропообразная жидкость выдавливается в нити.

Из целлита же изготовляется на фабрике в Эльберфельде продукт, называемый «блестящим гарусом». Для этого протягивают хлопчатобумажные нити через раствор целлита, в котором взвешены металлические чешуйки с серебряным или золотым блеском. Получаются блестящие нити, которые не чернеют от времени, так как они защищены слоем целлита. Можно получать их любой окраски и достигать красивых цветных эффектов.

В последнее время получают фильмы из вискозы, которые не огнеопасны. Раствор вискозы продавливают через щель в 1½ метра длиной (толщина ее может быть регулируема) и помещают полученную полосу в жидкость, которая осаждает ксантогенат целлюлозы в твердом виде; сначала он содержит 80% воды. Фильму тщательно промывают и сушат, причем она сжимается на одну треть и, в конце концов, оказывается в метр шириной. Этот метод разрабо-

тан французским обществом для производства вискозы под руководством Нодэна и Бранденбергера.

Большое техническое значение имеет и каучук — своеобразное коллоидальное вещество. Его мировое потребление достигло в 1910 году 73.000 тонн, что отвечает по рыночной цене общей стоимости в 550 милл. зол. рублей. В сравнении с этим годовая добыча, например, немецкой красильной промышленности в 280 миллионов зол. руб. кажется незначительной. Для химической промышленности не существует более крупного экономического вопроса, как вопрос о каучуке.

Указанные выше числа относятся к 1910 году. Все соотношения нарушены войной, и пройдет долгое время, пока опять наладится правильное производство. Статистические данные для времени после 1913 г., особенно для воевавших стран, не могут считаться нормальными. Химические заводы после начала войны были обращены на производство необходимых военных материалов. На фабриках имелись большие запасы «промежуточных продуктов», которые могли быть непосредственно использованы для военного снаряжения. Это относится особенно к толуолу и фенолу, содержащимся в каменноугольном дегте. Из первого путем нитрования получают тринитротолуол, который может переносить довольно неосторожное обращение, не взрывая; но если он подрывается запалом, то действует как сильнейшее

взрывчатое вещество. В различных странах он получил различные названия (TNT, тротил и т. п.). Из фенола получают аналогичным путем пикриновую кислоту, которая сама по себе безопасна, но с металлами образует чрезвычайно взрывчатые соли, которые не раз служили причиной несчастных случаев. Пикриновая кислота применяется обычно в сплавленном виде и в различных странах носит разные названия (лиддит, мелинит, шимоза и проч.).

Каучук добывается из млечного сока многих тропических растений, принадлежащих к различным семействам, главным образом, Euphorbiaceae (молочайники). Artocarpeae и Apocyneae. Прежде половину всего добываемого каучука доставляла Бразилия и лучший продукт—паракаучук—добывался из растения Hevea brasiliensis.

При обработке каучука при обыкновенной температуре хлористой серой S_2Cl_2 или при 160°—180° серою он претерпевает важное изменение: он, как говорят, «вулканизируется». Такой вулканизированный каучук обладает бóльшей сопротивляемостью против механических, термических и химических воздействий, чем невулканизированный. При большом содержании серы он становится твердым и носит тогда название эбонита.

Со временем каучук сам по себе затвердевает. Затвердевание объясняют предположением, что молекулы каучука, имеющие состав $(C_5H_8)_n$, соединяются

все в более и более крупные комплексы, т.-е. число n в формуле становится больше. Существуют различные методы для регенерации такого затвердевшего каучука.

Можно регенерованный каучук примешивать в большом количестве к вновь вулканизируемому без вреда для последнего. Самое ценное свойство каучука—это его упругость, т.-е. способность выдерживать сильные деформации и снова возвращаться к первоначальной форме, как только прекращается действующая сила.

Такой же процентный состав, как каучук, имеет кипящий при 37° углеводород изопрен, носящий также научное название метилбутадиен. При осторожном нагревании (ниже 100°) он переходит в каучукообразное тело, способное вулканизироваться. Это превращение совершается и при обыкновенной температуре, но очень медленно. Можно ускорить процесс различными катализаторами; реакция состоит в так наз. полимеризации молекул, при чем образуются молекулы $(C_5H_8)_n$, где n обозначает, повидимому, очень большое число. Сухой перегонкой можно, напротив, получить изопрен из каучука.

Химия каучука в течение ряда лет изучалась профессором Гаррисом (Harris) в Киле и его учениками, и этим создалась возможность искусственного получения каучука. Этот синтез осуществлен в 1909 г. Гофманном (Hofmann) и Кутеллем (Coutelle) на Эльберфельдской фабрике. С тех пор производство развилось дальше. Исходным материалом служил не

только сам изопрен, но также два родственные ему углеводорода, а именно: бутадиен,—газообразный при обыкновенной температуре: он кипит при 4° С, — и жидкий диметилбутадиен, кипящий при 69° С. Многие предметы—автомобильные шины, кабели и канаты—приготовлялись, исходя из этих веществ, которые превращались в полимеры просто тем, что долгое время нагревались. Полученные изделия находились в употреблении достаточное количество времени, чтобы выяснить, насколько они равноценны предметам, сделанным из естественного каучука. Переработка была выполнена Континентальной Компанией для производства каучука и гуттаперчи в Ганновере.

Но важным является также вопрос о стоимости. Непосредственно до войны килограмм искусственного каучука стоил 6 германских марок. С этим надо сравнить цену естественного каучука, который продавался в Германии около 5 марок за килограмм, и каучука, который на сильно разросшихся к началу нынешнего столетия плантациях Явы, Суматры и Цейлона можно было купить за 2—3 марки. Если немецким химикам не удалось побить цены естественного каучука, то они все-таки добились того, что нельзя опасаться такого подъема цен, как в 1910 г., т.-е. около 24 марок за килограмм. Монополия плантаций миновала. Надо надеяться, что химикам удастся превзойти плантации и таким образом освободить их большие площади для культуры питательных растений.

Подводя итоги сказанному, приходится констатировать, что за последнее время во главе разработки новых путей для производства важных в практической жизни веществ стояли главным образом немецкие химики. Большие германские химические фабрики имеют научный персонал в сотни человек, которые располагают миллионами для своих опытов. По данным 1911 года германские красочные заводы в среднем имели 1500 служащих на 7000 рабочих. Только немногие другие фабрики имеют такое же малое количество рабочих на одного служащего, и это показывает высокую квалификацию работы на этих фабриках. Из рабочих около четверти имеет специальную подготовку: кузнецы, токари, паяльщики, столяры, бондари, каменщики, живописцы—все заняты в прекрасно оборудованных мастерских с современными машинами и инструментами, остальные исполняют черную работу. Среди служащих есть значительное число коммерсантов, из которых некоторые занимаются в отделениях, раскинувшихся по всем странам. Большая же часть служащих состоит из техников, получивших образование в высших школах или политехникумах. Они испытывают и анализируют сырые материалы, а также и готовые товары, определяя их качество, вообще они ведут повседневную работу. Кроме того, фабрики стоят в связи с профессорами университетов и высших технических школ, которые разрабатывают новые методы и дают советы по специальным

вопросам. На большинство фабрик не допускаются посторонние лица, и ни один служащий не имеет входа в отделение, где он не работает. Все наблюдения по производству держатся в секрете, поскольку они важны для хода работ. Только лица, стоящие во главе, находятся в курсе всего дела. Проведенная до мелочей и строго обдуманная организация царит во всем. Этим путем крупные заводы сделали невозможным конкуренцию. Теперь американцы устраивают свои заводы, подражая этому образцу.

Эта система далеко идущей специализации имеет свои преимущества и свои недостатки. Если работа на фабрике прекращается, и рассеивается весь многочисленный персонал, который можно сравнить с системой зубчатых колес сложного механизма, то должно пройти не мало времени после возобновления работ, пока производство может опять пойти в ход. Такой тяжелый перерыв причинен, конечно, войной, так как заводы долгое время были заняты производством военного материала, тогда как прежние работы были приостановлены. При возобновлении работ надо было принять много новых лиц, но даже и те, которые остались с довоенного времени, частью потеряли навык, приобретенный прежде ежедневным упражнением.

Второй недостаток системы заключается в строгом утаивании приобретенного опыта. Люди науки при своей работе в высших школах привыкли с большой откровенностью обсуждать результаты своих

опытов с сотоварищами. Это во всех отношениях очень полезно. Когда эти исследователи попадают на фабрику, то они сталкиваются с новыми, интересными для них научными фактами, которые, будучи опубликованы, были бы чрезвычайно полезны и в других областях. Но их приходится хранить в тайне. Многие из ученых чувствуют себя этим неудовлетворенными, смотрят на это, как на пассивное сопротивление истине, которой они считают себя призванными служить, и стремятся обратно к свободному исследованию.

Неблагоприятные последствия необычайного роста фабрик и их капиталов не могут быть предотвращены. Их сокрушающее могущество лежит в их больших возможностях. Поэтому они стремятся постепенно увеличивать их, чтобы убить всякую конкуренцию. Отсюда возникает непрерывная погоня за капиталом, приводящая к организации трестов. Новые предприятия по той же специальности не могут начать работу, и цены, благодаря соглашению между немногими равноценными крупными предприятиями, поддерживаются насколько возможно высоко. Ясно, что при таком положении дела небольшие страны поставлены в очень неблагоприятные условия.

Большое число людей науки, работающих практически, в высокой степени помогают поддерживать живой интерес к достижениям науки. Образуются союзы и общества, в которых излагаются и обсуж-

даются новые научные результаты, при чем обращают, главным образом, внимание на то, что имеет связь с практикой.

Во время войны во всех странах пытались подражать крупным успехам Германии тем, что создали организации и союзы научных деятелей и инженеров, которые почти при неограниченной поддержке от государства должны были делать изобретения и усовершенствования в области военной техники. Говорят, что это дало прекрасный результат. Повидимому, хотят теперь сохранить такие организации, чтобы содействовать дальнейшему развитию техники на благо человечества. Но все это носит сильно национальный отпечаток, и нельзя удивляться тому, что большинство свободных исследователей не склонны к зачислению в ясно выраженные империалистические организации, которые по своей сущности идут в разрез с духом времени.

Глава XIV.

Химия и вопрос о хлебе.

Живые организмы построены из немногих самых распространенных элементов. Много раз делались попытки искусственным путем получить вещества, отвечающие естественным питательным материалам из элементов, входящих в состав этих последних, а именно: углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора, кальция, железа, калия, натрия и магния. Но надо сознаться, что в этом направлении мы ушли не особенно далеко. Правда мы достигли того, что получили синтетически углеводы, жиры, а также вещества, сходные с белками, которые могли бы служить питанием. Но если бы мы захотели применить эти вещества на практике, то натолкнулись бы на непреодолимые трудности при попытках получить их по доступной цене, т.-е. пользуясь доступными средствами.

Животный и растительный миры доставляют питательные вещества по такой дешевой цене, что химик

не только не может теперь, но и в отдаленном будущем не будет в состоянии конкурировать с ними. «Белый порошок», о котором великий химик Бертело мечтал, что он в малом количестве будет содержать всю дневную порцию, — остается совершенно неосуществимой фантазией уже по одному тому, что нам требуется довольно большое количество основных питательных веществ — жиров, углеводов и белков, чтобы покрыть дневную потребность в пище.

Долгое время думали, что живая клетка работает иначе, чем аппараты химиков. Но чем глубже исследовали процессы, тем яснее проникало в сознание, что резкая граница, которую представляли себе между органической и неорганической природой, скорее кажущаяся, чем действительная.

С давних времен известен технически важный процесс брожения, благодаря которому сахар при участии дрожжевых грибков превращается в спирт и углекислоту. Это превращение считали исключительно свойственным жизненному процессу до тех пор, пока выдающийся французский биологохимик Дюкло (Duclaux) не доказал, что виноградный сахар в присутствии оснований под влиянием ультрафиолетовых лучей способен также превращаться в спирт и углекислоту.

Впоследствии Бухнер (Buchner) и Мейзенгеймер (Meisenheimer) показали, что при этой реакции ультрафиолетовые лучи не являются необходимым

агентом, — они получили спирт при кипячении виноградного сахара с крепкой едкой щелочью.

Вообще свет действует сильно и необходим при процессах, для которых он служит источником энергии. В случае же образования спирта свет не нужен уже потому, что при этом энергия не потребляется, но, напротив, выделяется.

Иначе обстоит дело с важнейшим процессом в природе, при котором в зеленых частях растений из углекислого газа воздуха и из воды, поступающей из почвы, благодаря каталитическому действию хлорофилла (зеленый пигмент листьев), образуется сахар и другие углеводы. При этом потребляется большое количество энергии, и превращение происходит только на свету, солнечном или также электрическом, иногда применяемом в теплицах. Эта световая реакция была исследована еще Пристлеем и впоследствии привлекла к себе внимание многих выдающихся ученых. Байер предположил, что сначала от углекислоты (H_2CO_3, т.-е. H_2O+CO_2) отделяется кислород (O_2) и образуется формальдегид (HCOH), который потом полимеризуется в глюкозу ($C_6H_{12}O_6$), в другие углеводы или целлюлозу, при чем иногда отщепляется вода.

В последнее время чех Стокла́за (Stoklasa) и француз Даниэль Бертело (сын знаменитого Марселина Бертело) и другие ученые пытались осуществить этот процесс без участия живых организмов под влиянием ультрафиолетового света. Бер-

тело и его ученик Годешон (Gaudechon) (в 1910 г.) в течение 12 часов действовали светом ртутной лампы, содержащей ультрафиолетовые лучи, на смесь окиси углерода (CO) и водорода и констатировали образование при этом формальдегида. Они считают также доказанным, что вода и углекислота в небольшой степени разлагаются ультрафиолетовыми лучами, так что при освещении воды, содержащей углекислоту, образуется водород и окись углерода, а затем и формальдегид.

Стоклаза и его ученик Сдобницкий (Zdobnicky) нашли также в 1910 г., что углекислота и водород в момент зарождения, т.-е. водород, когда он, например, выделяется из серной кислоты цинком, при освещении ультрафиолетовыми лучами образует формальдегид и кислород. Они утверждают, что в дальнейших опытах они наблюдали образование формальдегида и кислорода из углекислоты и воды под влиянием ультрафиолетовых лучей [1]. При действии едкой щелочи на формальдегид образуются высшие углеводы. Эмиль Фишер еще в 1890 году получил фруктозу из формальдегида [2]. Попытки воспроизвести процесс образования углеводов в растениях,

[1]) В самое последнее время англичанину Бэли удалось осуществить эту реакцию в присутствии искусственных красок. *Н. Ш.*

[2]) Еще много раньше наш соотечественник Бутлеров получил из формальдегида действием едкой извести вещество, имеющее характер углевода. *Н. Ш.*

конечно, очень интересны, но ни для настоящего ни, вероятно, для будущего времени они не имеют никакого практического значения.

Мы должны поэтому скорее стремиться к тому, чтобы органического происхождения вещества, имеющие неприятный вкус или вообще неподходящие для целей питания, перерабатывать так, чтобы они стали пригодными для поддержания жизни, а, с другой стороны—должны стараться интенсивной культурой повысить добычу предоставляемых природой питательных веществ.

Что касается первой возможности, то ее дает нам, например, метод Сабатье, позволяющий получить твердые жиры из жидких масел путем восстановления их водородом в присутствии никкеля (см. выше). Гидрирование это можно прервать на любой стадии и получить жиры любой степени твердости, от жидких до совершенно твердых. Из глицериновых эфиров жирных кислот, образующих главную массу естественных жиров, эфиры олеиновой и масляной кислоты при обыкновенной температуре — жидкие, тогда как эфир пальмитиновой кислоты плавится при 62°С, а стеариновой — при 71°С. Исходя из эфира олеиновой кислоты, путем гидрирования можно получить стеариновокислый эфир или смеси обоих эфиров, с точкой плавления до 71°С.

Таким образом перерабатываются большие количества жидких масел, главным образом растительного

происхождения, например пальмовое масло, но частью также животные жиры, например, рыбий жир. Из них получают полезные жиры с консистенцией масла. Приготовление искусственного масла (маргарина) из более дешевых сортов жира, путем их очищения, смешивания и сдабривания молоком, хорошо известно. Маргарин употребляется как дешевая замена масла и по своим питательным свойствам нисколько не отличается от этого последнего. Однако в маргарине отсутствуют витамины—особые ферменты, содействующие пищеварению и усвоению питательных веществ. Таким же образом жирные сыры приготовляются эмульсированием очищенных дешевых жиров в снятом молоке и свертыванием полученной эмульсии. Этим путем потребность человека в жирах покрывается более дешевыми продуктами, чем при помощи естественного жира, масла и сала, происходящих из животного царства.

Химия жиров была выяснена в 1810 — 1813 г. г. Шеврелем (Chevreul). Он доказал, что они представляют собой глицериновые эфиры жирных кислот, главным образом стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот. Жиры можно получить из глицерина и кислот, входящих в состав жиров.

Выяснение химии сахаров является заслугой Эмиля Фишера в период 1890—1902 год. Ему удалось получить синтетически естественные сахара, например, виноградный или фруктовый сахар, а также сахара, которые до сих пор не были найдены в природе.

Однако все эти синтезы не имеют практического значения.

Напротив, большое значение имеет получение сахара или сахарной патоки из крахмала (картофельного или маисового). Для этого выливают замешанный в воде крахмал тонкой струей в разбавленную серную кислоту и кипятят в автоклавах при 2 атмосферах давления. После этого прибавлением мела удаляют из жидкости серную кислоту, отфильтровывают образовавшийся гипс и выпаривают. Полученный продукт состоит из виноградного сахара и декстрина с содержанием влаги около 17%. В патоке виноградный сахар и декстрин содержатся приблизительно в равных количествах; в крахмальном сахаре, для получения которого кипятят более продолжительное время, отношение содержаний сахара и декстрина равно приблизительно 2:1. Эти два продукта применяются в больших количествах для конфект и варений.

Травоядные животные могут при действии живущих в их кишечниках бактерий частью использовать содержающуюся в растениях целлюлозу. Для человека целлюлоза не представляет питательного вещества. Так как по сравнению с другими углеводами целлюлоза несравненно дешевле, то превращение ее в сахар является важной практической задачей. Отчасти она уже разрешена, но еще не в такой мере, чтобы давать удовлетворительный результат на практике.

В связи с этим вопросом напомним о получении спирта из сульфитных щелоков. Спирт можно рассматривать как питательное вещество. Его умеют также получать синтетически из углеродов; повидимому, этим методом пользуются в Швейцарии.

В начале нынешнего столетия Эмиль Фишер произвел ряд в высшей степени важных исследований в области белковых веществ (протеонов). Хотя они еще не закончены, но установлена природа белковых веществ, как уплотненных аминокислот [1]). Эти в высшей степени сложные вещества образуются соединением многих простых аминокислот с выделением воды, подобно тому, как можно себе представить образование тростникового сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) соединением виноградного и фруктового сахара (оба имеют формулу $C_6H_{12}O_6$) с выделением одной молекулы воды.

Когда белковые питательные вещества поступают в тело животного, они распадаются под влиянием «прэтеолитического» фермента на прокислминостые аоты‘ которые снова соединяются при содействии энзимов в белки, свойственные данному животному. Отсюда вытекла попытка удовлетворить

---

[1]) Аминокислотами называются органические кислоты, в частице которых один атом водорода заменен остатком аммиака — группой NH_2, например, уксусная кислота CH_3COOH, аминоуксусная кислота $CH_2(NH_2)COOH$. В состав белковых веществ входят аминокислоты жирного ряда *Н. Ш.*

потребность животного в белках при помощи тех аминокислот, которые образуются в кишечнике из белковых питательных веществ. Это удалось для мышей. Работы датчанина Генрикеса (Henriques) в этом отношении очень интересны. Но пища эта была гораздо дороже, чем естественные белки, так что и эти опыты не дают ни малейшей надежды на их практическую применимость.

Чтобы доставить человеку и домашним животным питательные вещества в большом изобилии, остается единственный и лучший путь—повышение производительности почвы интенсивной обработкой и особенно широким применением искусственных удобрений. Уже старинные писатели Виргилий, Плиний Старший (23—79 г.г.) в его «Naturalis historia», М. Порций Катон в его сочинении по сельскому хозяйству («De re rustica») и живший во времена Нерона Колумелла в его «Rei rusticae libri XII» говорят о большом значении удобрения полей, при чем они, конечно, имеют в виду только естественные удобрения. В сочинениях других культурных народов древних времен—египтян, индусов, китайцев — также находятся подобные указания.

Первый, который обратил внимание на роль солей в почве и обеднение ее благодаря вымыванию их водой, был, повидимому, талантливый Палисси (Palissy) (1510—1589). Приблизительно через 200 лет английский сельский хозяин Иетро Тэлл (Jethro

Tull), изобретатель сеялки, утверждал, что плодородность почвы возрастает при разрыхлении, но предполагал, согласно примитивным взглядам того времени, что не только органические, но и неорганические составные части растений происходят из воды; это учение разделял профессор Валлериус (Wallerius), сочинение которого «Химические основы земледелия» считается самым старинным руководством по сельскохозяйственной химии.

Большие заслуги в этой области имеют Дэви (1778—1829) и Берцелиус (1779—1848). Работавший одновременно с ними женевский профессор Н. де Соссюр (N. de Saussure) (1767—1845) выступил в защиту того взгляда, что соли важны для питания растений. Он рассматривает щебень и гумус (перегной), как удобряющие средства. Выдающийся агроном Таэр (Thaer) (1752—1828) присоединился к этому взгляду, хотя и отрицал существенную роль солей в питании растений.

Гораздо глубже развил взгляды Палисси великий химик Либих (1803—1873) в своем сочинении: «Органическая химия в приложении к земледелию и физиологии» (1840). Однако он недооценивает значение гумуса, которое зависит от содержания в нем азота впоследствии возгорелась жестокая и долгая полемика которая окончательно установила необходимость азота для растений. Больше всего содействовали выяснению вопроса работы француза Буссэнго (Boussingault)

(1802—1887) и англичанин Лэуеса (Lawes (1814—1900) и Джильберта (Gilbert) (1817—1902).

С тех пор было произведено много опытов по вопросу о питании растений, благодаря которым этот чрезвычайно сложный вопрос постепенно выяснялся. Для этой же цели основаны специальные агрономические институты; первые из них возникли по инициативе Буссэнго в Пешельброне в Эльзасе и Лэуеса в Ротамстэде близ Лондона. Особенно быстро пошло дело вперед после основания в 1851 г. испытательной станции в Мекерне близ Лейпцига. В 1901 г. в Германии было уже 70 таких станций.

Большим успехом было открытие, сделанное в 1887 г. Гельригелем (Hellriegel) (1831 — 1895) и Билльфартом (Willfarth), а именно, что бобовые растения при содействии живущих на их корнях бактерий усваивают азот из воздуха; поэтому посевы этих растений могут увеличивать содержание азотистых веществ в почве. Повидимому, и хвойные растения, согласно данным Франка (Frank) и других, обладают тем же свойством. Это открытие об'яснило известный со времени древних факт полезного действия зеленого удобрения. Впоследствии было установлено, что и одни бактерии без посредства бобовых или каких либо иных «хозяев» могут обогащать почву азотистыми веществами [1]).

[1]) По данным Бертело бактерии вида Azotobacter дают в год 15—30 килограм. связанного азота на десятину. *Н. Ш.*

Для развития растений важны прежде всего воздух, вода и солнечный свет. Тепло без света достаточно только для бесхлорофильных растений, из которых наибольшее значение имеют бактерии. Если нет воды в достаточном количестве, то солнечный свет может быть пагубным и вести к образованию пустыни. С другой стороны, в полярных странах недостаточно солнечного света для произрастания растений. Доступ воздуха к наземным частям растений всегда бывает достаточным; слишком сильные ветры могут даже наносить им вред, например, деревьям. Подземные части же растений иногда страдают от недостаточного доступа воздуха, и в таких случаях надо заботиться о разрыхлении почвы путем ее обработки. Воды природа дает иногда слишком много, а иногда слишком мало.

Для плодородности почвы бактерии имеют большое значение. Выше мы уже упоминали о полезном действии бактерий, связывающих азот. Важную роль играют также бактерии, образующие аммиак и окисляющие его до азотной кислоты (нитрифицирующие). Белковые вещества, попадающие в почву с животными и растительными отбросами, разлагаются гнилостными и образующими аммиак бактериями. Конечными продуктами этого разложения являются водород, азот, болотный газ и сероводород, которые в виде газов улетают в воздух, а также углекислота и аммиак. Углекислота важна своим выщелачивающим дей-

ствием на минералы и другими превращениями, благодаря которым минеральные вещества становятся доступными растениям. Она необходима также нитритным и нитратным бактериям. Она образуется из углеводов, например, целлюлозы, которая в изобилии попадает в почву вместе с отмершими частями растений.

Но самую важную роль играет аммиак, который сам по себе обыкновенно не может быть использован растениями, если он не переведен окислением в азотнокислые соли. По исследованиям русского ученого Виноградского этот процесс протекает в две стадии. В первую — нитритные бактерии образуют азотистую кислоту, которая потом окисляется нитратными бактериями в азотную кислоту, связываемую находящимися в почве щелочами и известью. Эти бактерии не переносят свободной кислоты; поэтому известкование почвы бывает так полезно.

Азотнокислые и азотистокислые соли в присутствии воздуха и большого количества органического вещества переводятся денитрифицирующими бактериями в свободный азот. Поэтому свежий навоз во влажной земле может уменьшить плодородность почвы. Прежде чем переносить его в землю, ему дают вылежаться и нагреться в кучах, при чем, однако, избегают образования слишком большого количества тепла, ограничивая доступ воздуха плотной

убивкой куч навоза. Напротив, в парниках свежий навоз кладется рыхло, так как в них требуется именно нагревание. Чрезвычайно высокое содержание в навозе бактерий и важных для физических свойств почвы продуктов разложения, действующих разрыхляюще, обусловливает его ценность, которая значительно выше, чем ценность заключающихся в нем минеральных веществ.

Каждый урожай уносит из почвы, кроме некоторого количества органических веществ, зольные составные части растений. Вследствие этого почва постепенно обедняется теми минеральными веществами, которые необходимы для роста растений. Для доказательства этого факта неоднократно ставились опыты, производившиеся с научной точностью. Самые старые опыты над обеднением почвы были произведены в Ротамстеде, где урожаи на неудобренной земле в три двадцатилетних периода с 1852 до 1871 г., 1872—1891 и 1892—1911 упали с 18 до 11,9 и, наконец, до 4,4 галлонов на гектар [1]) в год, тогда как одновременно на почве, в которую регулярно вносились уносимые из нее минеральные вещества, в те же периоды времени ежегодные урожаи равнялись 43, 44 и 39,8 галлонов на гектар, т.-е. остались почти неизменными.

[1]) Галлон—английская мера сыпучих тел, равная по вместимости $4\frac{1}{2}$ литрам. Один гектар равен около $\frac{9}{10}$ десятины *Н. Ш.*

Очень неприятные результаты были получены во многих местностях Соединенных Штатов Северной Америки, где не заботились о введении минеральных веществ в почву, из которой их удаляли вместе с урожаем. Фермы, дававшие прекрасные урожаи в первые годы обработки, перестали окупать затрачиваемую на них работу. Они просто были оставлены, и их владельцы стали искать более плодородных участков в западной Канаде, которые дают при первой обработке такие же хорошие урожаи, как правильно возделанная и удобренная земля. В противоположность этому, знаменитые своим плодородием, черные благодаря содержанию в них гумуса и потому называемые черноземными, почвы в России не дают таких урожаев, как тщательно возделанная и удобренная земля в средней Европе.

Растения усвояют из почвы, в зависимости от их породы, различные вещества. Собственно хлебные злаки извлекают из земли ежегодно на гектар следующие количества: пшеница 70 килограммов азота, 30 килограммов фосфорной кислоты, 58 килограммов калия и 15 килограммов извести, рожь — приблизительно столько же; ячмень—в общем столько же, но несколько меньше азота; овес 58 килограммов азота, 25 килограммов фосфорной кислоты, 90 килограммов калия и 25 килограммов извести. Корнеплоды потребляют столько же фосфорной кислоты и калия, как и овес, но вдвое больше азота и втрое больше

калия, чем пшеница. Многие другие корнеплоды требуют гораздо больше; так, например, свекловица — 160 килограммов азота, 60 килограммов фосфорной кислоты, 220 килограммов калия и 110 килограммов извести. Луговое сено потребляет несколько больше азота, чем пшеница, вдвое больше калия и в три с половиной раза больше извести. Эти числа относятся к хорошо возделанной почве при климатических условиях, отвечающих средней Швеции. Извлеченные из почвы количества питательных веществ приблизительно пропорциональны урожаям и изменяются вместе с ними от года к году и от местности к местности.

Из почвы извлекаются растениями, главным образом, азотнокислые и фосфорнокислые соли калия и извести; в меньшем количестве—магнезиальные, железные и натровые соли, последние, главным образом, приморскими растениями. Железо, магний и натрий обычно сами по себе находятся в достаточном количестве в почве. Магнезия попадает в почву с употребительными калийными удобрениями—каинитом и карналитом. Известь должна вноситься в кислые почвы для того, чтобы увеличить образование азотнокислых солей из органических удобрений. Ее не причисляют к искусственным удобрениям, но рассматривают как средство улучшения почвы и ее можно обыкновенно добыть из мергелей или другого естественного известкового материала. Она, кроме того,

содержится во многих искусственных удобрениях, как, например, известковой селитре, кальций-цианамиде, костной муке, суперфосфате и в томасовом шлаке. Искусственные удобрения относятся вообще к трем классам по их главным составным веществам: азотистым, калийным и фосфорнокислым [1]).

Очень значительную экономию в азотистом удобрении дает посев бобовых растений. В качестве зеленого удобрения применяют обычно лупины. Но также клевер и кормовой горошек после снятия наземных частей оставляют на поле корни и стеблевые

---

[1]) Потребление и результаты действия азотистых удобрений в различных странах за 1913 год иллюстрирует следующая таблица:

СТРАНЫ.	Общее количество связанного азота в искусствен. удобрениях в тоннах.	Килограм. азота на десятину.	Средний урожай в пудах на десятину.
Бельгия	43.000	81,5	250
Германия	215.000	30,0	120
Англия	20.500	16,6	144
Франция	55.000	7,0	73
Сев.-Ам. Шт.	109.000	3,2	12
Россия	4.500	0,1	20

К 1920 году потребление азотистых удобрений в Англии возрасло более, чем вчетверо (85.000 тонн); такой же прирост наблюдался в Норвегии. *Н. Ш.*

части, увеличивающие содержание азота в земле [1]). Если использовать эти растения в качестве корма для скота, то часть азота снова возвращается на поле вместе с навозом. Этот процесс накопления азота в почве совершается очень медленно и не может заменить прямого азотистого удобрения [2]).

Главнейшим азотистым удобрением был прежде сернокислый аммоний, который в больших количествах получается на газовых заводах. Из азота, со-

---

[1]) На десятину в корнях различных полевых растений остаются следующие количества азотистых веществ:

Пшеница	21	килогр.
Ячмень	20	»
Овес . . . , . . .	24	»
Горох	53	»
Клевер	176	»

Н. Ш.

[2]) О количествах связанного азота, при среднем урожае (40—55 пуд. хлеба) на десятину, дает понятие следующая таблица:

	В зерне.	В соломе.	Сумма.	
Рожь	28—36	12—16	40—52	килогр.
Пшеница	32—48	12—17	44—65	»
Овес	24—36	10—15	34—51	«
Картофель	36—65	—	36—65	»
	Стволы.	Листья.		
Годовой прирост леса	15—25	24—30	39—55	»

Н. Ш.

держащегося в 100 граммах каменного угля (около 1,5 грамма), образуется только ½ грамма сернокислого аммония. Теоретически должно было бы получиться в 12 раз больше [1]). Можно поэтому предположить, что выход сернокислого аммония мог бы быть значительно повышен. В почве эта соль взаимодействием с углекислым кальцием превращается в углекислый аммоний, который удерживается почвой, тогда как образующийся одновременно сернокислый кальций вымывается. Благодаря этому почва обедняется кальцием.

Другим очень важным азотистым удобрением является натронная селитра (чилийская селитра). И она также благодаря частичному обмену ведет к обеднению почвы кальцием. Образующийся из чилийской селитры углекислый натрий превращает в ил тонкие частички гумуса и чернозема и увлекает их в глубокие слои земли, делая эти последние водонепроницаемыми и уменьшая этим плодородность высших слоев. Аналогичное явление наблюдается и для сернокислого аммония. Поэтому надо применять эти соли с осторожностью.

Чилийская селитра применялась у нас (в Швеции) в большом количестве в качестве азотистого удобре-

---

[1]) Мировое производство сернокислого аммония за период 5-ти лет 1908—1913 приблизительно удвоилось: в 1908 г.— 852.000 тонн и в 1913 г. — 1.610.000, в 1919 году оно равнялось 1.800.000 тонн. *Н. Ш.*

ния, да и вообще в качестве искусственного удобрения. В 1913 году в одну только Германию было ввезено 950.000 тонн на сумму в 211 миллионов золотых марок, при чем около трети этого количества пошло на нужды сельского хозяйства [1]).

В последнее время начали химически связывать азот воздуха и применять получаемые соединения в качестве удобрения. Для этого применяются, главным образом, три метода, а именно: Биркеланда (Birkeland) и Эйде (Eyde), Франка (Frank) и Каро (Caro) и Габера (Haber) (см. примеч. переводчика на стр. 259). Азотная кислота, получаемая по первому методу, часто соединяется с известью

---

[1]) Вопрос об азотистых удобрениях имеет громадное значение для России. До войны Россия производила лишь сернокислый аммоний, улавливаемый при коксовании угля; добыча в 1913 г. достигала 14.000 тонн, но большая часть (до 85%) вывозилась за границу. Что касается селитры и кальцийцианамида, то они исключительно ввозились из-за границы (в 1913 г.—46.000 тонн чилийской селитры и 1.000 тонн кальцийцианамида, при этом около 50% селитры пошло на различные технические надобности). Недостаточность удобрения сказывалась в низком уровне урожайности (около 50 пудов на десятину в 1913 г., вместо 115 п. в Германии, 126—в Бельгии и 102—в Англии), однако за последние годы перед войной потребление селитры на нужды сельского хозяйства сильно возрастало (3.290.000 пудов в 1914, г. вместо 1.745.500 пуд. в 1910). Во время войны, в виду потребления большого количества азотистых веществ для изготовления взрывчатых соединений, удобрение селитрой прекратилось, но прекратился

в азотнокислую известь. Подобно чилийской селитре, но еще в большей степени она притягивает влагу из воздуха и расплывается. Поэтому ее надо сохранять в плотно закупоренных бочках, что ее удорожает, и, кроме того, ее трудно равномерно распределить. Примешивая к ней сернокислый аммоний, можно до известной степени помочь делу. Преимущество азотнокислой извести заключается в том, что она целиком усваивается растениями и не оставляет в почве бесполезного остатка.

Полученный по методу Каро кальций-цианамид также широко применяется для удобрения. Во многих странах он добывается в больших количествах. В неразложившемся состоянии цианамид каль-

---

и вывоз за границу сернокислого аммония, который начал применяться для удобрения, хотя и в ограниченном количестве (40.000 пудов в 1921 г.). С 1916 г. в России работает завод в Донецком бассейне, ведущий окисление аммиака в азотную кислоту; вырабатываемая им аммиачная селитра (по проекту до 600.000 пуд. в год) идет на нужды военного ведомства. Недостаточность удобрения за последние годы сказывается в дальнейшем падении урожайности, как это видно из таблицы, указывающей средний урожай в пудах на десятину:

	1913 г.	1918 г.	1920 г.
Рожь	59	45	36
Овес	55	42	37

Интересно сопоставить с этим данные, указывающие, что в Соед. Штатах за то же время общая урожайность повысилась с 68 до 85 пуд. на десятину.

ция бесполезен для растений. В почве он сначала переходит в дицианамид — ядовитое для растений вещество, но оно постепенно превращается в аммиак, а затем в азотную кислоту. Он должен, следовательно, быть внесен в почву за некоторое время до посева. В противоположность быстро действующим азотистым удобрениям цианамид действует медленно. Благодаря временной ядовитости он может применяться и для уничтожения вредителей в почве.

Для той же цели служит масса, получаемая при очищении светильного газа, т.-е. известь, поглотившая загрязняющие газ примеси, роданистые, сернистые и сернокислые соединения, которые все ядовиты, но после окисления действуют удобряюще. Применяется также карбид кальция (соединение кальция с углем) и сырой нафталин. Все эти средства должны вноситься в почву задолго до посева.

Фосфорные удобрения существенно отличаются от азотистых удобрений. Продукты, получаемые из фосфорнокислого кальция или из апатита — соединения фосфорнокислого кальция с фтористым каль-

---

Имея в виду убыль в России скота, а вместе с тем и сокращение навозного удобрения, улучшение сельского хозяйства потребовало бы громадной затраты искусственных азотистых удобрений, по подсчетам около 5 пудов селитры на десятину нечерноземного района. (Данные заимствованы из книги Кайзер-Мозер. Азот воздуха и его использование. Коопер. изд. Научн. Раб. Москва, 1922 г.). *Н. Ш.*

цием, или из шлаков, содержащих смесь фосфорнокислого кальция с силикатами, все трудно растворимы или становятся труднорастворимыми при соприкосновении с известью в почве, тогда как азотистые удобрения легко растворимы или даже расплываются. Далее фосфорнокислые соли действуют, главным образом, на развитие корней растений, тогда как азот содействует скорее развитию листьев. Одни ускоряют созревание плодов, другие замедляют его. Вследствие их нерастворимости, фосфорнокислые соли в заметной степени не извлекаются из почвы дождевой водой. Это доказали опыты в Ротамстеде, где в течение 55 лет вносили фосфорнокислые соли в почву и определяли количество их, извлекаемое из почвы урожаем. „Разность вносимого и усвоенного растениями количества должна была повести к повышению содержания фосфора в почве, если циркулирующая в ней вода ничего не уносила с собой. Произведенные через 55 лет анализы обнаружили содержание фосфора, которое в пределах ошибки опыта было равно разности внесенного за это время и извлеченного урожаем количеств. Таким образом за это время не наблюдалось заметного вымывания водой.

Усвоение фосфорной кислоты корнями растений, повидимому, делается возможным благодаря тому, что углекислота в почве переводит фосфорную кислоту в легко растворимые соли, извлекая из фосфорнокислого кальция известь частично или вполне и

образуя при этом легко растворимую кислую фосфорнокальциевую соль или свободную фосфорную кислоту. Фосфорнокислые соли облегчают образование азотнокислых солей в почве тем, что содействуют развитию бактерий и корней бобовых растений.

Фосфорнокислые соли встречаются во многих местностях в виде минералов [1]). Наиболее известен флоридский фосфат, содержащий до 80% трехкальциевой соли фосфорной кислоты (соединения 3-х молекул извести с двумя молекулами фосфорной кислоты); мелко измельченный он может быть применен непосредственно.

Вследствие трудной растворимости естественные фосфаты действуют медленно и потому перерабатываются на суперфосфаты. Смешивают для этого тонко измельченные минералы с серной кислотой. Она извлекает из них $^2/_3$ их содержания извести и превращает их в гипс и в однокальциевую соль — соединение одной молекулы извести с двумя молеку-

---

[1]) Залежи фосфоритов в России находятся в Костромской губернии (Юрская формация), в Курской губернии (меловые отложения), в Подолии и в Бессарабии (силурийские и ледниковые отложения; теперь они отошли к Румынии). Костромские месторождения, распространяющиеся и на соседние губернии, содержат до 30% фосфорнокислой извести и перерабатываются на фосфоритную муку. Самыми богатыми залежами считаются подольские: они состоят из отдельных включений, содержащих до 70% фосфорнокислой извести. Курские залежи мало перерабатываются на удобрения. *Н. Ш.*

лами фосфорной кислоты. Масса затем высушивается и смешивается с тонко измельченным трифосфатом, чтобы помешать слипанию частиц, делающихся клейкими во влажном воздухе. Поэтому суперфосфат надо всегда держать сухим.

Когда рассыпают суперфосфат на поле, то он растворяется в почвенной воде и переходит в почву. Там он встречает известь и с нею образует снова трудно растворимую известковую соль. Если извести нет, то связывается окись железа и при этом образуется нежелательный и очень трудно растворимый продукт. Вследствие равномерного распределения образовавшегося трудно растворимого фосфорнокислого кальция в поверхностных слоях, он легко переводится в раствор при содействии углекислоты. Поэтому суперфосфат действует быстро и может применяться как непосредственное удобрение. Иногда его заранее смешивают с известью, частью нейтрализуют этим свободную кислоту и благодаря этому удерживают его в верхних слоях. Костная зола, состоящая из трехкальциевой соли применяется таким же образом. Она действует очень медленно.

Томасов шлак получается при выплавке железа. Он содержит около 40% трехкальциевой соли фосфорной кислоты, 40% свободной извести, до 10% окиси железа и небольшое количество магнезии, окиси марганца и кремнекислой извести. Все эти вещества служат на пользу растениям, Томасов

шлак действует тем лучше, чем он тоньше измельчен, и потому он просеивается после размола через сито с отверстиями в 0,25 миллиметра. Более тонкое измельчение оказалось ненужным.

Томасов шлак действует особенно благоприятно на тяжелой торфяной или глинистой почве. Глинистая почва приобретает при этом зернистую или волокнистую структуру, сходную с садовой землей. В песчаной почве действие его не так хорошо, но этому можно помочь прибавлением калия. Он вообще действует очень медленно; наибольший эффект наблюдается только через два года после внесения его в почву.

Смесь азотистого и фосфорного удобрения представляет собой костная мука. Кости содержат 44% трехкальциевой соли фосфорной кислоты, 28% азотистых веществ, 10% жира, 5% углекислого кальция, следы магнезии и фтора. Они очень медленно растворяются в почве и считаются почти бесполезными для растений. Мелкий размол делает их несколько более растворимыми, но содержание жира препятствует их разложению в почве. Жир сам по себе очень ценен, поэтому его извлекают бензином или бензолом. Извлеченные части пористы, легко размалываются, и получаемый тонкий порошок легко входит во взаимодействие с углекислотой почвы, переходя в растворимое состояние. Еще легче происходит растворение, если кости предварительно под-

вергались кипячению под высоким давлением. При этом из них извлекается не только жир, но и большая часть клеевого вещества. Костная мука оказывает приблизительно то же действие, что и томасов шлак. Содержание в ней органического вещества содействует развитию в почве бактерий.

К азотистым и фосфорным удобрениям относятся также различные сорта гуано, содержащие иногда небольшое количество калия. Их очень ценят.

В качестве калийного удобрения прежде применяли исключительно древесную золу, которая содержит около 12% окиси калия K_2O [1]). Это содержание зависит от сорта дерева. Зола содержит, главным образом, известь, небольшое количество фосфорной кислоты и кремнекислоты. Она имеет резко щелочную реакцию и потому ядовита для растений. Ее надо вносить в почву задолго до посева. Это справедливо, хотя и в меньшей степени, для всех калийных удобрений.

В настоящее время почти весь калий поступает из соляных отложений в Германии и Эльзасе. По-

---

1) Вообще для получения солей калия в былые времена озоливали растительные остатки в горшках. В результате получалась углекислая соль калия в очень нечистом виде; по способу своего получения она носила название поташа, Pottasche, от немецких слов: Pott—горшок и Asche—зола. У нас на юге нечистый поташ получается озоливанием ботвы подсолнечника. *Н. Ш.*

следние принадлежат к третичной эпохе, первые к более древней формации. Самой распространенной солью калия является каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, которому отвечает содержание 19% окиси калия. Продукт, поступающий в продажу, содержит обыкновенно только 12,5% окиси калия; его главные составные части — хлористый натр и сернокислый магний В германских залежах чаще всего встречается карналит с содержанием 17% окиси калия. До войны он не вывозился из Германии и потому не представлял интереса для остального мира. Каинит очень гигроскопичен и сильно слипается во влажном воздухе. Поэтому к нему примешивают сухой порошок, обыкновенно торфяные отсевы, чтобы помешать слипанию в комки.

Калийные удобрения применяются особенно при посевах картофеля, который требует много калия. Это относится также к бобовым растениям, особенно лупину. Калийные удобрения содействуют усвоению азота из воздуха. Глинистая почва обыкновенно сама по себе содержит достаточно калия, напротив песчаная и торфяная почва требуют добавления калия. Чтобы калийное удобрение приносило пользу, необходимо также присутствие достаточного количества азота и фосфора. Торфяная почва требует также извести и примеси глины и песка.

Внесенные в почву соли калия входят во взаимодействие с углекислым кальцием. Образуется угле-

кислый калий, который связывается глиной или торфом (перегноем), тогда как ионы серной кислоты и хлора соединяются с кальцием и уносятся водой. Окись калия также удерживается почвой, как фосфорные и азотистые соединения. Опыты в Ротамстеде показали, что из общего количества калия, внесенного в течение пятидесяти лет, потерялось не более одной четверти.

Особенно важным калийным удобрением является навоз и навозная жижа.

Мировое потребление калия до войны выражалось цифрою в 1.100.000 тонн ежегодно. Германские калийные отложения содержат по Матиньону (Matignon) приблизительно в 750.000 раз больше, залежи в Зундгау в Эльзасе — в 300 раз. Для сравнения приведем, что соли калия, содержащиеся в Средиземном море, могли бы покрыть современную потребность в калии в течение 900.000 лет. Во время войны, когда другие страны были изолированы от Германии, энергично искали источников калия. В Кардоне в соляных копях, разрабатываемых со времен римлян, нашли окись калия в значительном, как говорили, количестве, так что эти залежи могли бы конкурировать с германскими, но это, повидимому, оказалось сильно преувеличенным. Калий нашли также в Сицилии. По новейшим данным это месторождение не имеет практического значения.

В Америке, где во время войны очень страдали от недостатка калийных солей, старались утилизировать

для добычи их процесс обжигания цемента или золу морских водорослей, которые для этой цели собирались и сжигались. При этом в качестве ценного побочного продукта получали бром и иод. Однако следующие цифры показывают, что этими методами далеко не удавалось покрыть недостаток в калиевых солях, ощущавшийся благодаря отсутствию вывоза из Германии. В 1910—1913 гг. ввоз калиевых солей из Германии в Соединенные Штаты достигла 270,000 америк. тонн (по 907 килограммов каждая). Уже в 1914 г. ввоз упал до 207.000 тонн, считая на окись калия K_2O, в 1917 г. — до 3.100 тонн, из которых 17% были доставлены из России, 15% из Англии, 14% из Японии, 12% из Чили, 11% из Испании 10% из Италии, 9% из Франции, 5% из Португалии, 4% из Аргентины и 3% из других стран. Недостаток доходил, следовательно до 260.000 тонн. Для покрытия его в Соед. Штатах в 1917 г. было добыто всего 32.573 тонн, т.-е. одна восьмая часть необходимого количества. В 1916 году внутреннее производство равнялось всего 9720 тоннам окиси калия, т.-е. треть производства 1917 года; это доказывает, какое напряжение было сделано в этом году, чтобы достигнуть цели. Из общей производительности в 32.573 тонн на добычу калия из соленых озер приходится 20.652 тонны, из минерала алунита — 2.402 тонны, из цементной пыли — 1621 тонна, из водорослей — 3.572 тонны, из свекловичной барды — 2.846 тонн, из

древесной золы — 621 тонна, из других источников — 859 тонн.

Понятно, что цены на калий чрезвычайно возросли: с 66 долларов за тонну немецкой удобрительной соли в 1912 — 1913 годах до 429 долларов в 1917 г., т.-е. в $6^1/_2$ раз.

Добыча, ввоз, вывоз и потребление искусственных удобрений для Германии в 1913 г. выражается в тысячах тонн:

	Добыча.	Ввоз.	Вывоз.	Потребление.
Рыбья мука	—	34	14	—
Костяная мука	—	17	29	—
Чилийская селитра . .	—	—	—	747
Томасов шлак	—	441	692	—
Сырые фосфаты	—	795	265	—
Суперфосфат	—	58	290	—
Гуано	—	28	—	—
Азотистые удобрения [1]).				
Чилийская селитра . . .	—	747	—	—
Сернокислый аммоний из угля	—	—		400
Сернокислый аммоний синтетический . . .	100	—	—	100
Цианамид кальция . . .	115	50	65	50

[1]) Для сравнения приводим цифры для России за 1913 г.

Чилийская селитра . .	—	48	—	48
Сернокислый аммоний .	140	—	124	16
Цианамид кальция . . .	—	1	—	1

Н. Ш.

	Добыча.	Ввоз.	Вывоз.	Потребление.
Азотнокислый калций .	—	50	—	50
Костяная и рыбья мука .	—	51	43	100
Гуано	—	28	--	28
Калийные удобрения.				
Карналит и горн. кизерит	682	--	5	677
Каинит и сильвин . . .	35.090	—	10.290	24.800
Удобрит. соли 20% . .	2.400	—	2.294	106
„ „ 30% . .	631	—	509	122
„ „ 40% . .	6.031	—	1.091	4.940
Калийное удобрение 38%	504	—	504	—
Хлористый калий 80% .	15.843	—	3.535	12.308
Сернокислый калий 90 %	1.108	—	1.079	29
Сернокислый калий-магний	584	—	579	5
Фосфорные удобрения.				
Суперфосфат	2.048	58	290	1.816
Томасов шлак	1.800	440	690	1.550

Для действия удобрений очень важна глубина, на которую они проникают в почву. Глубже других проникают ионы азотной кислоты. Они поэтому больше всего подвергаются опасности быть вымыты и должны применяться только тогда, когда они могут возможно скорее быть использованы растениями. Ионы аммония сильно задерживаются почвой и не проникают глубже, чем на 6 сантиметров. Тоже наблюдается для калийных ионов: они проникают немного глубже. Ионы фосфорной кислоты из супер-

фосфатов задерживаются на глубине до 20 сантиметров, тогда как из томасова шлака они остаются близко к поверхности и уносятся дождевой водой всего на несколько сантиметров. Растворимые амиды, например, мочевина, или аспарагин, остаются заметными на глубине 25 — 30 сантиметров; растворимые альбуминоиды доходят не далее половины этой глубины, а яичный белок остается на поверхности. Амиды и альбуминоиды попадают в почву с навозом.

Для решения вопроса о том, какое удобрение более всего подходяще для определенного поля, необходимо знание питательных для растения веществ, которые уже находятся в этой почве. Это устанавливается анализами почв, которые производятся на испытательных станциях; результаты анализа и потребность высеваемого растения в питательных веществах определяют собой выбор удобрения. При этом необходимо соблюдать т. наз. правило минимума, установленное еще Либихом. Это правило говорит о том, что урожай зависит от питательного вещества, которое находится по отношению к потребности растения в наименьшем количестве. Если увеличить количество этого вещества, то получается высший результат. Увеличение количества других веществ не так важно. Избыток какого-нибудь из них может быть даже вредным, и это сказывается особенно на тех веществах, которые нужны для данного растения в малом количестве.

В прежние времена действовали «на глазок». Клали навоз, пока не замечали отсутствия эффекта. Наблюдали, что известкование приносит пользу и клали известку, пока это не оказывалось вредным. Тогда вносили искусственное удобрение и давали почве обеднеть известью. Поэтому важной задачей агронома-химика является подача указаний и устранение неправильностей, связанных с прежними односторонними приемами.

Во всяком случае совершенно не преувеличена надежда удвоить теперешний урожай в цивилизованных странах при помощи рационального применения удобрений и улучшения почвы.

Земледелие есть и останется еще долгое время важнейшей областью применения научной химии.

Глава XV.

Рациональное использование естественных богатств.

До начала войны мы переживали времена лихорадочного развития. В течение последних двадцати лет мы сожгли столько угля, сколько его было потреблено за все время существования рода человеческого, т.-е. за период 100.000 лет. То же можно сказать о потреблении большей части других сырых продуктов. Поэтому стали раздаваться голоса и возник вопрос, к чему это поведет, если мы и дальше пойдем этим же путем. Подобно легкомысленным расточителям расходуем мы наследие отцов, и наши потомки потребуют у нас отчета в растрате их законного наследства. Но так говорили лишь немногие, их голоса заглушались общим шумом по поводу «победного шествия промышленности». Озабочены были не люди практики, но одни лишь люди науки и среди них такие знаменитые ученые, как Крукс (Crookes) и ван Гизе (van Hise); они понимали

крупные задачи культуры. Государственным же людям, которые в редких и исключительных случаях интересовались природой, но обыкновенно только политикой и немного юридическими вопросами и литературой, не хватало достаточного понимания, чтобы вникнуть в естественно-исторические вычисления, на которые они смотрели как на курьезы.

Однако надо отметить с удовлетворением, что в последнее время стали замечаться и у людей, стоящих во главе политики, признаки сознания тех опустошений, которые производились завоевателями наших дней.

Так, например, шведский посланник в Китае и Японии Г. О. Валленберг пишет, что участие европейцев сводится слишком часто к грабежу и порабощению. Ужасные жестокости, которые допускались в Конго и Южной Америке, чтобы принудить туземцев к выдаче произведений их страны корыстным купцам, остаются у всех еще в памяти; они даже послужили предметом парламентских дебатов и дипломатических переговоров.

В Америке же страсть к наживе и погоня за деньгами вызвала больше опустошений, чем где бы то ни было, по крайней мере в новейшее время. И вот президент Соединенных Штатов Рузвельт, горячий поклонник природы, созывает в 1908 году управителей всех штатов на конференцию, чтобы установить, на сколько времени может хватить при-

родных богатств страны. Съезд этот предложил устроить комиссии в отдельных штатах с поручением произвести опись естественных богатств. Результатом этого явилась работа объемом в три тома (1909 г.).

В том же году президент Рузвельт предложил Канаде, Ньюфаундленду и Мексике прислать уполномоченных, которые должны были совместно с представителями Соединенных Штатов обсудить тот же вопрос. Эта новая конференция предложила созвать международный конгресс. Согласно такому решению Рузвельт обратился в 1909 году к правительствам всех стран с предложением прислать делегатов в Гаагу, чтобы обсудить мероприятия к охране естественных богатств. К сожалению, Рузвельт не был поддержан американским конгрессом, и его призыв к другим государствам не встретил отклика. А, между тем, вопрос шел о предмете, имеющем чрезвычайно важное значение для всех народов.

Потом пришла война и заслонила собой все другое. Теперь, когда она позади, мы можем оглянуться на жестокие опустошения. Мы знаем теперь, что значит недостаток в угле и металлах. Мы получили представление о том, что угрожает нашим потомкам через несколько столетий, если нам не удастся ввести в ближайшем будущем благоразумное хозяйство.

Имеющиеся в распоряжении человечества естественные богатства принадлежат к двум типам: материальные запасы и запасы энергии. Первые нахо-

дятся на земле в строго ограниченном количестве, и с ними мы должны аккуратно вести свое хозяйство. Вторые идут нам от солнца, и не в нашей власти увеличить или уменьшить их. Единственно, что мы можем сделать,—это возможно выгоднее их использовать. Однако существует промежуточный тип между двумя указанными, и к нему принадлежат драгоценные запасы, которые производятся солнечными лучами из бесполезных для нас веществ, а именно продукты, получаемые и накопляемые в растениях и приносимые нам в урожаях полей и лугов и в лесных сокровищах. В случаях, когда новый рост совершается медленно, мы должны хозяйничать, строго сообразуясь с потребностью будущего.

Материальные запасы принадлежат к области неорганической природы. Это прежде всего — драгоценные ископаемые и уголь, (см. выше). По отношению к этим запасам была произведена своего рода опись, результат которой можно обобщить в немногих словах: минералы, из которых мы добываем применяемые в повседневной жизни металлы, при современном потреблении будут исчерпаны в течение немногих столетий. К ним надо причислить удобные для разработки железные, медные, цинковые, оловянные и свинцовые руды, а также ископаемое топливо. Эти запасы придут к концу раньше других сырых материалов. Хуже всего обстоит дело с необходимым для разных целей минеральным маслом.

Нефтяные месторождения в штатах Пенсильвании и Нью-Иорка, а также западной Виргинии, можно сказать, исчерпаны. Только прибегая к новым источникам, оказалось возможным при быстром темпе, характеризующем нашу «цивилизацию», в течение второй половины прошлого столетия за двадцать лет удвоить добычу нефти. Нет сомнения, что и новые источники нефти в Калифорнии, Оклахоме и т. д. будут истощены так же скоро, как и старые источники в Пенсильвании, и что Соединенные Штаты скоро окажутся без этой статьи дохода. Новые обширные месторождения начинают эксплоатироваться в разных странах света в последнее время в Мексике и Персии, но их не хватит надолго.

Если говорить об обеспечении будущего для человеческого рода, то надо иметь в виду, что несколько тысячелетий является слишком коротким промежутком времени. Очень знаменательна в этом отношении судьба источников естественного горючего газа в Нейенгамме близ Гамбурга, насчитывающих всего восьмилетнюю давность.

Чтобы обеспечить людям будущего возможность пользования керосином на долгое время, надо свести к минимуму пользование им в качестве смазочного материала, а также для получения света и силы. Этого, конечно, можно достигнуть применением электрической силы и спирта в качестве горючего материала.

Сложнее вопрос об угле. Предполагают, что каменных углей может в лучшем случае хватить на тысячу лет, но вычисления показывают, что задолго до этого времени удобные для разработки месторождения угля в Англии и вообще в Европе будут исчерпаны. Можно себе представить, что́ будет значить для человечества потеря каменного угля. Надо стараться смягчить результаты такой потери, выработав постепенный переход. Поэтому надо по возможности удержаться от неэкономического пользования углями, когда на тонну израсходованного угля пропадает около полтонны. Надо повысить тепло, получаемое при сжигании угля; разумными мерами его можно было бы увеличить, примерно, на половину. Надо также аккуратнее, чем в настоящее время, обращаться с каменноугольным дегтем, чтобы не пострадала красочная промышленность. Но прежде всего должна быть до пределов возможности использована водяная сила и в подходящих для этого местностях устроенные солнечные машины и ветрянные двигатели.

Горючие вещества, раз использованные, потеряны навсегда; напротив, металлы, выполнившие один раз свое назначение, могут быть полезны для других целей после их переработки и переплавления. Возможно, что накопляющаяся в воздухе благодаря процессам горения углекислота будет косвенно полезна тем, что она будет содействовать произрастанию ра-

стений и улучшать этим климат. Как ни утешать себя этим, но через несколько столетий человечество будет стоять перед перспективой полного отсутствия ископаемого топлива.

Несколько иначе обстоит дело с металлами или, вернее, с их рудами. Наиболее редко встречаются руды свинцовые, цинковые, оловянные и медные, особенно руды, содержащие благородные металлы. Половина добываемого цинка идет на гальванизирование железа, а олово применяется в большом количестве для защитного покрова меди (лужение) и для производства станиоля (тонкие оберточные оловянные листы). Эти покровы теряются после первого же употребления. В последние годы старались получить обратно олово из старых полуд электрическим путем. Но большое количество олова все-таки теряется при крашении, при котором оно применяется в качестве протравы. Также теряется около одной пятой добываемого цинка в виде краски—цинковых белил и около одной трети свинца—в виде свинцовых белил. Поэтому грозит опасность сильного и притом быстро надвигающегося вздорожания этих трех металлов, и надо подумать о том, чтобы найти им замену, которая возможна применением бариевых и, вероятно, титановых белил. Кроме того, надо избегать больших потерь при добыче и дальнейшей обработке руд, и этим можно повысить выход металла вдвое. Особенно это относится к свинцу и цинку.

Медь применяется главным образом для электрических машин и для проводов (для последней цели она может быть заменена алюминием), а также для хозяйственной утвари. Медь мало теряется, так как она может быть употреблена снова в дело. Так как цена меди сильно поднялась и, вероятно, поднимется еще выше, то начинают перерабатывать такие руды, которые по малому содержанию в них меди до сих пор не утилизировались, и это в будущем, конечно, еще больше разовьется. То же будет, несомненно, иметь место и для других названных выше металлов.

Благородные металлы — золото и серебро — перерабатываются главным образом на монеты. Часть из них теряется. Во избежание этого, предлагается применение бумажных денег. Со времени войны ими везде широко пользуются. Благородные металлы идут также на производство украшений и для защитных покровов на неблагородных металлах. В первом случае их мало теряется; напротив, из позолоты и посеребрения они не выделяются обратно. Технически серебро, а также в меньшем размере и золото применяются в фотографии, в медицине и для химических целей. Из этих количеств добывается обратно только немного. Для золота имеется запас руд, хотя и с малым содержанием. С серебром дело обстоит хуже. Эти металлы имеют, однако, то преимущество, что, будучи собраны в хранилищах, они не теряются, особенно золото. Серебро, которое сравнительно с

золотом в большом количестве применяется в технике, вероятно, подымется в цене по отношению к золоту. Также и платина, причисляемая к благородным металлам, неслыханно поднялась в цене. Этот металл очень в спросе, так как он служит катализатором при контактном способе получения серной кислоты и употребляется также для химической посуды и для украшений. Последнее применение во время войны во многих странах было запрещено. Для химиков особенно чувствительно вздорожание платины; на нее почти не действуют химические вещества, и она поэтому незаменима для производства тиглей, чашек, перегонных аппаратов и т. д. Вместо нее теперь употребляют золото, а в некоторых случаях никкель.

Самый важный из всех металлов—железо. И для него состоявшийся в 1910 г. в Стокгольме конгресс геологов, на основании предпринятой описи, дал самые неблагоприятные предсказания. Железо чрезвычайно распространено в природе. Оно образует 4,2% земной коры (см. стр. 50). Месторождения железа находятся в изобилии во всех странах света, но не все руды пригодны для разработки вследствие малого содержания. Если железо вздорожает, то и эти руды также начнут перерабатывать. Теперь уже начинают проявлять бережливость при добыче и переработке железных руд и покрывают готовые железные изделия защитным слоем эмали или краски. Железная пыль тщательно собирается и применяется для изго-

товления стали электрическим способом по Геру (Héroult). Кроме того, приходят к замене железа алюминием для многих целей. Цемент также понизил потребление железа.

Несмотря на все это, железный и угольный голод, несомненно, сильно повлиял на причины мировой войны. Во время войны постоянно раздавались голоса германских геологов и промышленников о том, что завоевание больших месторождений железа в Лотарингии и угольных копей в Польше и Бельгии является жизненным вопросом для Германии. С их помощью Германия должна была захватить мировое господство. Мирные условия представляют собой точный обратный отпечаток целей войны, так как Германия лишена своих важных месторождений железа в Лотарингии и своих угольных районов.

Металлом будущего на первом месте является алюминий. Он добывается почти исключительно из боксита, который встречается в больших количествах во Франции, Алжире и Индии. Во время войны Бухнер (Buchner) в Германии разработал метод получения алюминия из каолина или богатой каолином глины. Это может иметь большое значение. Виктор Гольдшмидт (Viktor Goldschmidt) в Христиании указал способ получения алюминия из лабрадора, который, вероятно, также окажется пригодным. Алюминий образует очень ценные сплавы; среди них—сплав с магнием, который также очень

часто встречается в минеральном царстве (смотр. стр. 50). Немыслимо представить себе такой опасности, чтобы сырой материал для получения этих двух металлов когда-нибудь был исчерпан.

Сырой материал для керамики и стекольной промышленности, а именно кремнекислота и кремнекислые соли, находится на земле в необъятном количестве. Около 60% земной коры состоит из нее. Если даже потребление пойдет в повышенном темпе, нет основания опасаться, чтобы этот материал был весь использован.

Из других сырых материалов известняк и поваренная соль, в твердых минералах и растворенные в воде, находятся в нашем распоряжении в таких количествах, что о них нам нечего беспокоиться. Несколько иначе обстоит дело с солями калия, потребление которых возрастает в такой же сильной степени, как потребление железа или угля. Калий содержится в довольно значительном количестве в земной коре, в полевом шпате и других минералах, но добывание его в виде растворимой соли далеко не легко. Как говорилось в предыдущей главе, залежи калиевых солей при современном потреблении могут хватить на 10.000 л. Но если даже потребление сильно возрастет, что очень желательно, то и в этом случае нет основания для опасения, что залежи могут быть истощены, так как очень вероятно, что будут открыты новые месторождения калия как

в Европе, так особенно и в других мало исследованных странах. Германская монополия уже потеряла свое значение с присоединением Эльзаса к Франции и открытием месторождений в Каталонии.

О фосфоритах надо сказать, что месторождения их во Флориде и южной Каролине не безграничны. Более бедные месторождения находятся в изобилии повсеместно и могут разрабатываться, если Соединенные Штаты, как это предполагается, запретят вывоз своих запасов фосфорнокислых солей. Кроме того, потеря фосфорных соединений при удобрении ими—скорее кажущаяся, чем реальная. Ведь то, что не усваивается растениями, остается целиком в верхних слоях земли, а усвоенная растениями часть опять возвращается в почву. То же, хотя и в меньшей степени, относится и к солям калия.

Третье удобряющее средство—азотистые соединения—прежде служили предметом тяжелой заботы, так как было ясно, что залежей чилийской селитры при быстро растущем потреблении не хватит более, чем на несколько десятилетий. То обстоятельство, что были открыты менее обильные месторождения, удлинило этот срок, примерно, до ста лет. Теперь химикам удалось химически связать азот воздуха, и это устранило все опасения насчет возможного недостатка в азотистых веществах.

Относительно соды, белильной извести и хлора можно сказать то же, что и о поваренной соли.

всегда сохранится возможность добывать эти важные химические вещества.

Далее к важнейшим не металлическим сырым материалам принадлежит и сера, из которой получается серная и сернистая кислоты (последняя для производства целлюлозы). Сера находится в изобилии в природе не только в Сицилии, откуда она прежде почти исключительно вывозилась, но также в штате Луизиана и повсюду в вулканических местностях. Кроме того, в распоряжении имеется серный колчадан, часто встречающийся в природе, и если даже эти источники иссякнут, то серная кислота может получаться из гипса, находящегося на земле в изобилии, путем накаливания его с еще более распространенной в природе кремневой кислотой.

Содержащийся во всех кислотах ион водорода находится везде в воде. Кислород входит в состав воды и воздуха. Это гарантирует их запасы.

Вообще насчет запаса неорганических сырых веществ можно сказать, что собственно только ископаемые угли вместе с нефтью (и природным горючим газом) внушают серьезные опасения. Весьма возможно, что страны, добывающие угли и нефть, будут когда-нибудь вынуждены запретить вывоз этих минералов или, по крайней мере, обложить их высокой вывозной пошлиной. Поэтому очень желательно, чтобы этот вопрос был урегулирован международным соглашением, пока еще не наступил момент нужды.

Во всяком случае уже теперь надо быть очень экономным при пользовании этими веществами.

Несколько лучше обстоит дело с железными рудами, а также медными, свинцовыми, оловянными и цинковыми. Но и для них надо во-время создать мероприятия, чтобы избежать больших осложнений. Надо наложить строгую руку на хищническую добычу и безудержную страсть к наживе.

Перейдем теперь к промежуточной группе. К ней относятся питательные вещества, добыча которых должна быть непременно увеличена. Сухие местности должны получить искусственное орошение, как это делается в Америке, но при этом должна соблюдаться осторожность. В таких местах почва, за исключением самых верхних слоев, обыкновенно пропитана солями щелочного характера; как только сверху проникает вода, соли эти просачиваются глубже и растения погибают. В этом отношении сделаны очень печальные наблюдения в Австралии и Америке. Местами дело пошло так далеко, что чрезмерным орошением глубокие долины были превращены в болота. Так, например, Якимская долина в штате Вашингтон вследствие недостаточного количества осадков прежде была пустыней. Но после того как искусственное орошение превратило ее в цветущую страну, чрезмерное орошение в конец ее испортило. С другой стороны иногда, очень важно болотистую местность осушать при помощи системы канав. Этим путем

можно иногда получить удобную для обработки землю или вызвать рост леса. Самое крупное предприятие этого рода представляет собой осушение Гаарлемского моря голландцами, плодоносная почва которого в 183 кв. килом. лежит ниже уровня моря и поддерживается сухою постоянным откачиванием воды. Предполагается тем же путем выиграть несколько плодородных участков, которые в средние века (1219—1287 гг.) были затоплены наступившим морем и теперь находятся под водами Южного Голландского моря и Долларта. Но и в данном случае необходима осторожность. Уже не раз случалось, что удалением морской воды приходили к почве, совершенно непригодной для земледелия. Проведение канав уменьшает испарение воды, выпадающей с атмосферными осадками. Вода собирается в канавы и быстро стекает, вызывая наводнения и нарушая равномерный сток, необходимый для водносиловых установок. Проф. Т. Гомэн (Homén) в Гельсингфорсе указал на большую опасность, связанную с нерациональным осушением, которое прежде безоговорочно поощрялось.

Возделанная земля должна содержаться в порядке и не должна быть запускаема. Если же это произошло, то чтобы снова привести ее в полный порядок, требуется много труда и большая затрата времени. Дело законодательства заботиться о том, чтобы не было вреда от сорных трав и других вредителей. В Америке, например, раздаются жалобы

на то, что цветущие прежде луга в Новой Англии наполовину покрыты сорной травой, особенно канадским чертополохом [1]).

Крупным источником богатств, приобретающим все большее значение, является лес. Прежде считалось очень удобным приемом сжигать лес и на образовавшемся пустыре производить посевы. Ничего нет ужаснее, как вид обгорелого леса: мрачно стоят немногие черные скелеты старых стволов среди камней, оголенных огнем. Но сплошные вырубки лесов приносят еще больший вред: дождевые потоки смывают тонкий слой чернозема, и образуются печальные пустыри. Беспрепятственно стекающие потоки воды причиняют наводнения; и когда они прошли, речные русла стоят сухими. Благодаря этому некогда плодоносные и густо заселенные местности по берегам Средиземного моря местами превратились в голые пустыни. Равным образом и в Швеции и в Дании некоторые прекрасные лесные участки превращены

---

[1]) В России этот вопрос очень существенный не только для естественных лугов, но и для посевов, ввиду недостаточно тщательной сортировки посевных семян. Достаточно напомнить о нередко массовом засорении посевов овса дикой редькой или сурепицей или о вытеснении полезных трав на заливных лугах растением с желтыми цветами ввиде бубенчика (Rhynanthus — погремок). По последним исследованиям это растение как и родственное ему Иван-да-Марья (Melampyrum) являются корневыми паразитами других растений. *Н. Ш.*

в негодные для земледелия пустоши или по берегу моря в голые скалы и песок. Теперь делают попытки с большими затратами снова покрыть эти участки лесами. Но требуется долгое время для того, чтобы поправить вред, нанесенный невежеством или неразумным стремлением к одному судостроению. Неслыханное уничтожение лесов в Соединенных Штатах Северной Америки вызывает также большую заботу. (Нечего говорить о том, что эти золотые слова автора целиком могут быть отнесены и к лесному хозяйству в России. *Н. Ш.*).

Дело спасения больших богатств, которые погибают от растраты и недостаточной защиты лесов и возделанной земли, должно принадлежать государству, оно должно всегда быть на страже и, когда нужно, вмешиваться серьезно.

В заключение напомним еще раз о запасах энергии: в конце концов, все они имеют своим источником солнце. Как-нибудь изменить солнечный свет не и нашей власти; для этого надо было бы переделать климат; но кое-чего можно достигнуть обширным осушением и уничтожением лесов. Это вызвало бы в лучшем случае некоторое уменьшение населения, но на большее вряд ли можно было бы рассчитывать. На силу солнечной машины никак нельзя повлиять, изменяя руками человека солнечные лучи. Точно также немыслимо себе представить, чтобы мы когда-нибудь получили возможность влиять на силу ветра. Значительное увеличение содержания углекислого газа

в воздухе при массовом сжигании ископаемых углей увеличило бы поглощение тепла в высших слоях атмосферы; это несколько сравняло бы разницу температур в различных странах, повело бы к ослаблению ветров и повлияло бы на работу ветряных моторов. Но большего мы не достигли бы, даже если бы все человечество принялось за работу.

Важным действием солнечных лучей, кроме накопления энергии в растениях, о чем мы уже говорили, является влияние этих лучей на водопады. Конечно и источники водяной силы руками человека не могут быть ни увеличены ни уменьшены, но они могут быть лучше или хуже использованы. Вопрос сводится к уравниванию притекающих масс воды, чтобы в течение всего года они оставались по возможности неизменными. Для этого должны быть созданы плотины и искусственные озера, но необходима осторожность, чтобы не затопить плодородные земли. Далее в орошаемых местностях не надо проводить слишком много каналов и производить сплошных вырубок, так как это действовало бы против мер, сохраняющих воду. Самое главное, однако, в этих источниках силы то, что они не истощаются при их использовании в противоположность ископаемым углям.

Вообще в химии, как и во всяком благоразумном хозяйстве, нужно следовать завету, известному во всех странах мира, говорящих по-английски: «Thou shalt not waste».—«Не трать зря».

Не надо расточать или уничтожать то, что кажется в данный момент бесполезным. Это касается материалов и побочных продуктов производств, которые необходимо рационально использовать, чтобы работа давала наибольший результат. В этом заключается наша забота о будущем, возвышающая человека от состояния дикаря до вершин цивилизации.

СОДЕРЖАНИЕ

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Б

В

Г

Д

Е

Ж

З

И

К

Л

М

Н

О

П

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

Ш

Щ

Э

Ю

Я

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ.

Страница:	*Строка:*	*Напечатано:*	*Должно быть:*
32	3 сверху	Бако де Верулам	Бэкон лорд Веруламский.
290	14 снизу	составленным	составленными
"	13 "	1800 о доле	1800-ой доле
"	8 "	изотонов	изотопов
"	1 "	килловатт	киловатт
300	19 "	но из соли	но соли
"	13 "	$NH_4C + H . OH \rightleftarrows HC + NH_4OH$	$NH_4Cl + H . OH \rightleftarrows HCl + NH_4OH$
"	7 "	он-ионов	OH-ионов
301	18 "	No_2Co_3	Na_2CO_3
"	17 "	$No_2B_4o_7$	$Na_2B_4O_7$
"	4 "	разлагают	разлагает
"	2 "	уделению	удалению
311	6 "	Gudberg	Guldberg
"	5 "	Ostwalb	Ostwald
"	17 "	двухрастворных	двух растворов
"	2 "	Сольватации	Сольватация

Цена 1 руб. 50 коп.

АДРЕС ИЗДАТЕЛЬСТВА:
Москва, Кузнецкий мост, д. № 13.
Тел. 4-82-73
АДРЕС МАГАЗИНА:
Никольская, 12. Тел. 82-33
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КНИЖНЫЙ СКЛАД:
Лубянский пассаж, пом. 25—30
Тел. 3-45-04